

DERWENT-ACC-NO: 2001-448078

DERWENT-WEEK: 200378

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Semiconductor device used as solar
battery has porous semiconductor layer and an inorganic
semiconductor substance which are laminated
sequentially

INVENTOR: HIROSE, H; IMAI, A ; ONO, Y ; SATO, K ; TAKADA, H
; YAMAZAKI, Y

PRIORITY-DATA: 1999JP-0260660 (September 14, 1999) ,
1999JP-0061682 (March 9,
1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
US 6653701 B1		November 25, 2003	N/A
000 H01L 051/20			
JP 2001156321 A		June 8, 2001	N/A
020 H01L 031/04			

INT-CL (IPC): H01L021/368, H01L031/04 , H01L051/20

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001156321A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A porous semiconductor layer and an inorganic
semiconductor substance
are laminated sequentially.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also
included for a

semiconductor device manufacturing method.

USE - Used as solar battery.

ADVANTAGE - Reduces cost, saves energy and expands time of production without using compound gelatinization method, electrolytic deposition, chemistry bath precipitate and photochemistry precipitate for production of porous semiconductor layer or compound semiconductor layer.

US-PAT-NO: 6653701

DOCUMENT-IDENTIFIER: US 6653701 B1

TITLE: Semiconductor device and production method thereof

DATE-ISSUED: November 25, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME			CITY
STATE	ZIP CODE	COUNTRY	
Yamazaki; Yoshihisa			Minamiashigara
N/A	N/A	JP	
Ono; Yoshiyuki			Minamiashigara
N/A	N/A	JP	
Takada; Hokuto			Minamiashigara
N/A	N/A	JP	
Sato; Katsuhiro			Minamiashigara
N/A	N/A	JP	
Imai; Akira			Minamiashigara
N/A	N/A	JP	
Hirose; Hidekazu			Minaminashigara
N/A	N/A	JP	

US-CL-CURRENT: 257/414, 136/248 , 136/252 , 136/263 ,
257/431 , 257/E51.016
438/48 , 438/65 , 438/77 , 438/82 ,
438/85

ABSTRACT:

A semiconductor device having laminated successively a porous semiconductor layer, an inorganic semiconductor layer, and optionally an organic substance layer formed therebetween is disclosed. The semiconductor device is produced by immersing a porous semiconductor layer or a semiconductor layer having an organic substance layer on the surface thereof in a

solution containing the
elements constituting an inorganic semiconductor or
compounds of the elements
and forming the inorganic semiconductor layer on the porous
semiconductor layer
or the organic substance layer in the solution.

14 Claims, 11 Drawing figures

Exemplary Claim Number: 1

Number of Drawing Sheets: 6

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-156321

(P2001-156321A)

(43)公開日 平成13年6月8日(2001.6.8)

(51)Int.Cl.	識別記号	P I	キーワード(参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 21/368	Z
21/368		31/04	E
			Z
			D

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 20 頁)

(21)出願番号	特願2000-36815(P2000-36815)	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22)出願日	平成12年2月15日(2000.2.15)	(72)発明者	山崎 芳文 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平11-61682	(72)発明者	小野 好之 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(32)優先日	平成11年3月9日(1999.3.9)	(74)代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平11-260660		
(32)優先日	平成11年9月14日(1999.9.14)		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 低コスト、製造上の簡便さ、機能性に優れた半導体装置とその製造方法の提供。

【解決手段】(1)多孔質半導体層と、無機半導体層とが順に積層された半導体装置、(2)多孔質半導体層と、無機半導体層と間に有機物層を有する半導体装置、

(3)2つの無機半導体層の間に有機単分子層を有する半導体装置である。この半導体装置は、無機半導体の構成元素、あるいはその構成元素を含む化合物を含有する溶液に多孔質半導体層あるいは表面に有機物層を有する半導体層を浸漬し、この溶液中で多孔質半導体層、あるいは有機物層上に無機半導体層を形成することによって製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質半導体層と、無機質半導体とが順に積層されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 前記多孔質半導体層が、金属酸化物を含むことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。

【請求項3】 前記無機質半導体層が、化合物半導体を含むことを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。

【請求項4】 前記半導体装置が、太陽電池として使用されることを特徴とする請求項1に記載の半導体装置。

【請求項5】 前記多孔質半導体層と、無機質半導体との間に有機物層を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項6】 前記有機物層が、単分子膜であることを特徴とする請求項5に記載の半導体装置。

【請求項7】 前記有機物層が、増感色素であることを特徴とする請求項5に記載の半導体装置。

【請求項8】 前記無機質半導体層が、化合物半導体を含むことを特徴とする請求項5に記載の半導体装置。

【請求項9】 前記化合物半導体が、酸化チタンであることを特徴とする請求項8に記載の半導体装置。

【請求項10】 前記化合物半導体が、硫化銅インジウムであることを特徴とする請求項8に記載の半導体装置。

【請求項11】 前記半導体装置が、太陽電池として使用されることを特徴とする請求項5に記載の半導体装置。

【請求項12】 2つの無機半導体層の間に有機単分子層を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項13】 前記半導体装置が、太陽電池として使用されることを特徴とする請求項12に記載の半導体装置。

【請求項14】 無機半導体の構成元素、あるいはその構成元素を含む化合物を含有する溶液に多孔質半導体層あるいは表面に有機物層を有する半導体層を浸漬し、この溶液中で前記多孔質半導体層あるいは有機物層に無機半導体層を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体装置及びその製造方法に関し、特に太陽電池として用いるのに好適な半導体装置とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 これまで半導体装置は、シリコン(Si)等に代表される元素系の半導体、砒化ガリウム(GaAs)等に代表される化合物半導体や酸化亜鉛(ZnO)に代表される酸化物半導体のこれら無機半導体にて実現されていた。半導体装置として代表とされる構造は、マジョリティーキャリアとして電子あるいは正孔を用いる構造いわゆるpn接合素子が用いられている。さらに、pn接合を多用したトランジスター等が半導体装置として多く

の製品に用いられている。有機物は、たとえば、コピー機やプリンター等に搭載されている有機物感光体、写真のフィルム等に用いられる増感体、有機エレクトロルミネセンス材料や有機半導体等に代表されるような機能を分子設計で実現できる利点を持つ。近年、有機物半導体は無機半導体と同様にpn接合等の開発研究がおこなわれ、製品化への努力が続けられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、無機半導体においてSiおよびGaAs等では半導体装置として機能を持たせる場合の製造においてコストが巨額になるだけでなく、非常に高い技術が必要になり簡便さにかける問題がある。さらに、無機半導体のみ用いた半導体装置は選択された無機半導体材料の特性により装置の機能が限定されるだけでなく、無機半導体材料の構造的性質たとえば格子定数のマッチング等を十分に考慮に入れた形で作製されなければ、特性の劣化等の原因を作る。一方、有機物は材料そのものや半導体装置については製造コストが比較的に低く、装置の製造において簡便である。しかし、有機物の特質上、半導体装置として機能させるために必要な電気的特性、主に抵抗および移動度に関して実用的なものとはいえない。そこで、無機半導体と有機物を組み合わせ、それぞれコスト、製造の簡便さや特性において両者の優れた点を生かし、無機半導体と有機物の一方、あるいは両方に特質を持たせることで上記問題を解決でき、新規素子として用いることができる。

【0004】 本発明の目的は、上記の観点からなされたものであって、低コスト、製造上の簡便さ、機能性に優れた半導体装置とその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究した結果、特定の材料と構造を採用することで、上記半導体装置およびその製造方法の課題を解決することを見出した。すなわち、本発明の半導体装置は、

<1> 多孔質半導体層と、無機質半導体とが順に積層されていることを特徴とする半導体装置である。

<2> 前記多孔質半導体層が、金属酸化物を含むことを特徴とする前記<1>に記載の半導体装置である。

<3> 前記無機質半導体層が、化合物半導体を含むことを特徴とする前記<1>に記載の半導体装置である。

<4> 前記半導体装置が、太陽電池として使用されることを特徴とする前記<1>に記載の半導体装置である。

<5> 前記多孔質半導体層と、無機質半導体との間に有機物層を有することを特徴とする半導体装置である。

<6> 前記有機物層が、単分子膜であることを特徴とする前記<5>に記載の半導体装置である。

<7> 前記有機物層が、増感色素であることを特徴とする前記<5>に記載の半導体装置である。

<8> 前記無機半導体層が、化合物半導体を含むこと

を特徴とする前記<5>に記載の半導体装置である。

<9> 前記化合物半導体が、酸化チタンであることを特徴とする前記<8>に記載の半導体装置である。

<10> 前記化合物半導体が、硫化銅インジウムであることを特徴とする前記<8>に記載の半導体装置である。

<11> 前記半導体装置が、太陽電池として使用されることを特徴とする前記<5>に記載の半導体装置である。

<12> 2つの無機半導体層の間に有機単分子層を有することを特徴とする半導体装置である。

<13> 前記半導体装置が、太陽電池として使用されることを特徴とする前記<12>に記載の半導体装置である。本発明の半導体装置の製造方法は、

<14> 無機半導体の構成元素、あるいはその構成元素を含む化合物を含有する溶液に多孔質半導体層あるいは表面に有機物層を有する半導体層を浸漬し、この溶液中で前記多孔質半導体層あるいは有機物層に無機半導体層を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図示例と共に説明する。本発明の半導体装置は、(1)多孔質半導体層と、無機質半導体とが順に積層されている半導体装置、(2)多孔質半導体層と、無機質半導体との間に有機物層を有する半導体装置、(3)2つの無機半導体層の間に有機単分子層を有する半導体装置である。これらの半導体装置における無機半導体とは、現在知られているシリコン(Si)元素等いわゆる元素周期表第IV族の単一元素半導体や砒化ガリウム(GaAs)等いわゆる化合物半導体であってもよく、また、酸化チタンに代表される金属酸化物で半導体の性質を持つものであってもよい。該無機半導体の形態の制限はなく、単結晶、多結晶および非晶質またはこれらの混合形態であってもよい。さらに、伝導性を改善するために該無機半導体にドーパントとしての不純物が含まれていてもよい。該半導体電極は形状、構造や大きさ等について制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0007】本発明における上記有機物層とは、炭化水素化合物で構成された膜であればよく、特にそれ自体が機能(例えば、外部刺激による発光や電荷生成等)を持つものをいい、特に有機単分子層が好ましく、有機単分子層は有機物の単分子で存在可能なもので該半導体層に担持できるものであればよく、それ自体公知の有機単分子の中から適宜選択することができる。前記有機単分子層とは、前記有機物層同様電荷発生材料や蛍光材料などの機能を持つものであり、該材料や前記機能に限定されるものではない。

【0008】該有機単分子層材料は、電荷発生材料として、Ruなどの金属錯体、アゾ系顔料、キノン系顔料、

ベリレン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ビスベンゾイミダゾール系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、キノリン系顔料、レーキ系顔料、アゾレーキ系顔料、アントラキノ系顔料、オキサジン系顔料、ジオキサジン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、アズレニウム系染料、スクウェアリウム系染料、ピリリウム系染料、トリアリルメタン系染料、キサンテン系染料、チアジン系染料、シアニン系染料等の有機顔料あるいは染料や更に縮環芳香族系顔料、ベリレン系顔料、アゾ系顔料が感度、電気的安定性、さらに照射光に対する光化学的安定性の面で好ましい。ここにあげたものを単独あるいは2種類以上混合したものでもよい。

【0009】蛍光材料としては、アルミニウム錯体を代表とする電子輸送性蛍光材料、ホール輸送性蛍光材料や両性輸送性蛍光材料の積層構造用蛍光色素や前記蛍光色素中にドーパントを添加した色素添加蛍光材料であり、特にクリマリン540、ジシアンメチレンピラン系色素、キナクリドン誘導体を添加したものが好ましい。むしろ、該有機単分子層材料は電荷発生材料や蛍光材料に限定されたものではない。また、有機単分子を該一方の無機半導体へ吸着させる方法は、適当な溶媒に有機単分子を構成させる材料を溶解または分散させ、この溶液または分散液に該無機半導体を浸漬することにより行うことができる。その他、有機単分子を構成させる材料を真空中で蒸発させ、気相中で吸着させる等の方法によっても行うことができる。

【0010】具体的な付着方法には、自己組織化法等を用いることができる。たとえばLB法は親水性の末端基を有する分子を気相-液相(水)界面上に展開し、展開した分子の占有面積を最小にした状態で有機単分子層を積み上げるLangmuir-Blodgett法(以下LB法)であってもよい。該LB法において、分子の占有面積を最小にするため、バリアと呼ばれる治具を用い気相-液相(水)界面の一端を押し分子の占有面積を減少させ分子密度を高くし、該一方の無機半導体の表面に露出した反応基、たとえば水酸基と吸着分子の末端に設けられた加水分解性官能基との縮合反応を利用して該無機半導体上に有機単分子層を形成することによる化学吸着法であってもよい。単分子層の構成分子と該無機半導体とが化学反応して-Si-O-、-Ge-O-、-Ti-O-等の化学結合を形成するため機械的強度が大きく熱に強く耐久性に優れている有機単分子層を有することができる。

【0011】また、前記加水分解性官能基の代わりに、チオール基を有する吸着分子を用いることができ、この場合有機単分子層の構成分子と該無機半導体とが反応して-S-による共有結合を形成するためシラン系、ゲルマニウム系、チタネート系等の吸着分子と同様、機械的強度が大きく熱に強く、耐久性に優れている有機単分子層を有することもできる。中でもシラン系化合物が合成の容

易性、強度、種類において好適である。また、微粒子等の表面が平滑でない該無機半導体上にも有機単分子層を生成することができる。

【0012】また、前記有機物層は、上記有機単分子層が2分子以上に堆積されていることが好ましく、上記製造方法等で形成される。

【0013】有機物層は、有機溶剤中の結着樹脂に増感色素などの前記電荷発生材料やエレクトロルミネセンス材料としての前記有機蛍光材料などの機能性有機物等を分散し塗布することに形成することができる。該結着樹脂は、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルアセタール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテル型ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿 20 素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂、ポリビニルアントラセン樹脂、ポリビニルピレン等がある。これらの中で特にポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂および変性エーテル型ポリエステル樹脂が顔料をよく分散させ、顔料の凝集せず長期にわたり分散塗工液が安定で、その塗工液を用いることで均一な被膜を形成し、その結果、電気特性をよくし性能の向上が図れる。しかしながら、通常の状態では被膜を形成しうる樹脂であればこれらに限定されるものではない。

【0014】これら結着樹脂は単独あるいは2種類以上混合して用いることができる。機能性有機物材料と結着樹脂との混合比は、堆積比で、5:1~1:2の範囲が好ましい。塗工液を調整する際に用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、クロロベンゼン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム等の通常使用される有機溶剤 40 を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。有機層の厚みは0.01から5 μ m、好ましくは0.1~2.0 μ mが適当である。0.01 μ mよりも薄い機能性有機材料膜を均一に形成することが困難になり、5 μ mを超えると第2の半導体層の堆積時に支障をきたす。

【0015】また、有機物層中に酸化防止剤、失活剤などの安定剤を添加することもできる。酸化防止剤としては、たとえば、フェノール系、硫黄系、リン系、アミン系化合物等があげられる。失活剤としては、ビス(ジチオベンジル)ニッケル、ジ-n-ブチルチオカルバミン 50

酸ニッケル等があげられる。

【0016】有機物層と該無機半導体との間に下引層を設けることができる。下引層に用いる結着樹脂としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、グリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物、有機チタニル化合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いることができる。また、これら材料は、単独あるいは2種混合してもよいことができる。さらに、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、シリコン樹脂等の微粒子を混合することもできる。下引き層を形成する際の塗布法は、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法をもちいることができる。下引き層の厚さは0.01~10 μ m、好ましくは0.05~2 μ mが適当である。

【0017】また、多孔質半導体の形態は、特に制限はなく、たとえば微粒子の凝集体であってもいいし、エッチングによって形成可能な溝状であってもいい。この多孔質化により、有機物層との接合面積を大きくし、界面近傍で行われる電荷分離がこれまでの半導体装置より特性が大きく改善できる。

【0018】上記発明の(2)及び(3)の半導体装置の動作原理を図1の無機半導体(11と13)および有機物層12のエネルギーバンドを示し説明する。たとえば、該有機物層12あるいは該有機単分子層12に外部からの刺激により電子18と正孔19の対で発生するような材料を用いるとき該無機半導体層の一方が該有機物層12あるいは有機単分子層12のLUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) エネルギー準位17より低い伝導準位15をもつ無機半導体11を、他方が該有機物層12あるいは有機単分子層12のHOMO (Highest occupied molecular orbital) エネルギー準位16より高い価電子準位14をもつ該無機半導体13で構成されることでフォトダイオード機能を持つようなものが実現できる。また、該有機物層が電子正孔注入により発光する場合、あるいは、該有機単分子材料が電子正孔注入により発光する材料である場合、発光ダイオードの機能も持たせることも実現できる。該有機物層あるいは該有機単

分子材料は、無機材料と異なり、発光する色等材料設計により、無機材料設計より簡便なため多様な特性を本発明の半導体装置に持たせることができる。また、上記説明において、電子正孔分離または電子正孔の結合が有機物層あるいは該有機単分子層にて行われるようにエネルギー的設計がされていれば上記説明の限りではない。

【0019】本発明の半導体装置は、前記無機半導体層の少なくとも一方が該無機半導体の構成元素あるいはその元素の化合物を含む溶液中で、有機物層上あるいは有機物単分子層上に堆積することによって製造することができる。該溶液中での該無機半導体を該有機物層あるいは該有機単分子層上への堆積により無機半導体形成時の不可欠な高温での処理を必要とせず該有機物層あるいは該有機単分子層を熱で崩壊させることなく所望の機能を持った半導体装置が実現できる。

【0020】本発明の半導体装置の有機物および有機単分子層上への無機半導体層の堆積において、該無機半導体の少なくとも一方が該無機半導体の構成元素あるいはその元素の化合物を含む溶液を用いた溶液成長法にて該無機半導体層を形成させることができる。該無機半導体の構成元素あるいはその元素の化合物を含む溶液中で、有機物層上あるいは有機単分子層上に堆積とは、公知の技術である電着法、化学浴堆積法などでの堆積を意味するが、該無機半導体の構成元素あるいはその元素の化合物を含む溶液中で前記上記説明の高温処理をせず該無機半導体層が構築できれば、どのような方法の堆積であってもよい。好ましくは溶液成長法が電着法であることがよい。

【0021】該電着法とは、少なくとも該無機半導体の構成元素あるいはその元素の化合物を含む溶液に所望の無機半導体の堆積を行う通電可能な基体と該基体に対向した電極を浸漬し、該溶液中で該基体と該電極との間に通電することにより、該無機半導体堆積するものである。

【0022】図2に一般的な電解析出法を行うに際して必要な構成を示す。浴槽21内に所望の無機半導体の構成元素あるいはその元素の化合物を含む溶液22が満たされている。溶液22は、水溶液ではもちろん、該無機半導体の構成元素あるいはその元素の化合物が溶け込むような溶媒であれば制限されない。溶液22ないに所望の無機半導体を担持させる基体23と参照電極24と対向電極25を浸漬し、基体23と対向電極25と対向電極25をポテンシostat 26に接続し、基体23に負電位、対向電極25に正電位、参照電極24に参照電位を印加する。基体23は本発明における、多孔質半導体層、無機半導体上に有機単分子層を担持させたもの、多孔質半導体上に有機物層を担持させたもの、あるいは多孔質無機半導体上に有機単分子層を担持させたものである。参照電位は基体23の電位を、目的とする電位に一定に保持するための電位で、基準としてSCE (Saturat

ed Calomel electrode ; 飽和甘コウ電極) あるいは銀塩化銀電極が用いられる。参照電極24は基体23を所望の電位に変化させるために用いられる。基体23上で電気化学的反応が進行すると基体23表面付近で電位が変化することがある。ポテンシostat 26は、上記の電位変化を制御するために、参照電極24に対する電位に基体23の電位を所望の電位に変化させる。また、ポテンシostat 26は、溶液中での通電中に電気化学的反応が進行するために該溶液の抵抗が変化し、流れる電流が変化することを電圧制御により該電流を一定にすることができる。上記説明で記している電着方法がもっとも好適である。

【0023】さらに、本発明の半導体装置は太陽電池として有効である。本発明は前記太陽電池において、有機物層あるいは有機単分子層が外部光照射により電子あるいは正孔を発生する有機物いわゆる増感色素有機物であることを特徴とする上記太陽電池に関するものである。該増感色素は、光増感作用を示すものであればよく、それ自体公知の色素の中から適宜選択することができる。該増感色素としては、例えば、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、4-カルボキシー-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン、エリスロシン等のキサンテン系色素、キノシアニン、クリプトシアニン等のシアニン系色素、フェノサフラニン、チオシン、メチレンブルー等の塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポリフィリン、マグネシウムポリフィリン等のポリフィリン系化合物、その他アゾ色素、フタロシアニン化合物、Ruトリスピリジル等の錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノ系色素などが上げられる。

【0024】前記太陽電池において、無機半導体層の少なくとも一方が金属酸化物であることを特徴とする上記太陽電池に関する発明である。該金属酸化物とはZnO (酸化亜鉛)、SnO₂ (酸化錫)、In₂O₃ (酸化インジウム)、SnO₂-In₂O₃ (酸化錫と酸化インジウムの固溶体、略称ITO)、TiO₂ (酸化チタン)、ZnO (酸化亜鉛)、Nb₂O₅ (酸化ニオブ)、SrTiO₃ (チタン酸ストロンチウム)、等少なくとも一つで構成されることが望ましい。この内、金属酸化物が酸化チタンであることがより好適である。キャリア濃度等の制御を行うために、不純物の導入することや組成比を変えた上記材料を用いることもできる。

【0025】さらに、前記太陽電池において、無機半導体層の少なくとも一方が化合物半導体であることを特徴とする上記太陽電池に関する発明である。該化合物半導体は例えば、Ib、II IbおよびVIb族元素から構成されることが好ましい。たとえば、Ib、II IbおよびVIb族元素から構成される化合物半導体は、CuGaS₂ (硫化銅ガリウム)、CuGaSe₂ (セレン化銅ガリウム)、CuGaTe₂ (テルル化銅ガリウム)、CuInS₂ (硫化銅インジウム)、CuInSe₂ (セレン化銅インジウム)、CuInTe₂ (テルル化銅インジウム)、AgInS₂ (硫化銀インジウム)、AgInSe₂

(セレン化銀インジウム)、 AgInTe_2 (テルル化銀インジウム)等から選ばれる少なくとも一つの化合物半導体あるいは上記化合物群から選ばれる化合物の混合固溶体であることが望ましい。

【0026】また、キャリア濃度の制御等を行うために、不純物の導入することや組成比を変えた上記材料を用いることもできる。ただし、本発明は上記化合物半導体に限定されない。前記化合物半導体は、 CuInS_2 、 CuInSe_2 や CuGaSe_2 またはそれらの組み合わせによる混晶系化合物半導体であることより好ましい。上記化合物半導体群は、いわゆるカルコパイライト型構造化合物半導体として知られ、p型の伝導型がとりやすい、また、化合物半導体のなかでも可視領域での光吸収が大きいので光励起によるより多くキャリア発生させることができる。

【0027】また、I Ib、VI b族元素から構成される化合物半導体が、 ZnSe (セレン化亜鉛)、 ZnTe (テルル化亜鉛)、 CdTe (テルル化カドミウム)から選ばれる少なくとも一つの化合物半導体であっても良い。好ましくは、 CdTe や ZnTe やそれらの組み合わせによる混晶系の化合物半導体である。また、キャリア濃度の制御等を行うために、不純物の導入することや組成比を変えた上記材料を用いることもできる。ただし、本発明は上記化合物半導体に限定されない。前記化合物半導体は、いわゆるII-VI族化合物半導体として知られウルツ鉱型結晶構造をもち、電子遷移が直接型のため光励起による電子遷移のロスが少ない。また、前記化合物半導体は伝導型が両性または、p型にしやすい不純物等の導入によりキャリア濃度を制御できる。さらに、該化合物半導体がIbとVI b族元素から構成されるある化合物であっても良い。たとえば、IbとVI b族元素から構成される化合物半導体は、 Cu_2S (硫化銅)、 Cu_2Se (セレン化銅)であることであっても良い。また、キャリア濃度の制御等を行うために、不純物の導入することや組成比を変えた上記材料を用いることもできる。ただし、本発明は上記化合物半導体に限定されない。上記化合物半導体は、化学量論組成で伝導型がp型となり、作製が容易である。しかし、上記に上げた周期表中の元素で構成される化合物半導体だけではなく、太陽光の照射にて前記増感色素中で誘起された正孔が該酸化物光半導体電極とは逆の対極に移動すればよい。

【0028】また、前記本発明の太陽電池において、前記増感色素による光の吸収だけでなく、前記半導体層として光吸収係数が大きい材料である化合物半導体を用いることで吸収のダイナミックレンジを広げることができる。以上により、該太陽電池は変換効率の向上が図られる。また、該太陽電池の製造にかかるコストの低減は電解析出法により実現できる。

【0029】また、以下において可視領域の光とは、波長が約350～950 nmの範囲の光を指し、これは、約3.5～1.0 eVのエネルギーに相当する。

【0030】[太陽電池] 本発明の太陽電池の基本的な構成は、透明な絶縁基板上に、透明な導電性膜を有し、その上に可視領域の光を透過する透明な多孔質半導体層を有し、更に、その上に、光を吸収する層である化合物半導体層を有する。本発明の太陽電池は、透明導電性膜と多孔質半導体層との間に、多孔質半導体層と同じ材料で構成されるバッファ層 (緻密な層) を有することが好ましい。また、本発明の太陽電池は、多孔質半導体層が増感色素を有することが好ましい。

【0031】図3は、本発明の太陽電池の一実施形態の構成を示す断面図である。本実施形態では、ガラス基板等の透明絶縁基板1上に透明導電性膜2が形成され、その上に、バッファ層4、多孔質半導体層5、及び化合物半導体層6が順に積層されて構成されている。この太陽電池はスーパストレート型であって、太陽光は基板1側、即ち図3中の下方から入射される。

【0032】下部電極としては透明導電性膜2に接続されて下部取り出し金属電極3が形成されており、上部電極としては化合物半導体層6上に上部金属電極7が形成されている。多孔質半導体層5の伝導型についてはn型、p型の両方があり得るが、光の入射を多孔質半導体層側から行い、窓層として使用するため、n型であることが光透過性の点から好ましい。また、酸化物半導体にはp型も存在するが、製造が難しく、n型の方が製造性の点から好ましい。化合物半導体層6は、化合物半導体自体の光の吸収がよいため、光吸収層として用いられる。そのため、p型半導体を用いた方が、光により電子が励起した後、生成されるホールの寿命が比較的に長いこと、短絡電流を大きくでき、光による電子励起に対して好適である。

【0033】この構成において、化合物半導体層6は光吸収層として機能するが、光励起によるキャリアの発生は主に接合界面で起こる。即ち、多孔質半導体層5は可視光に対して透明な材質から形成されて窓層として機能し、n型多孔質半導体層5とp型化合物半導体層6との接合界面において、主にキャリアが発生する。ここで、本実施形態においては、多孔質半導体層5は多数の微細孔から構成される多孔質構造を有している。このとき、化合物半導体層6の形成時に、これらの微細孔中にも化合物半導体が形成されることによって、多孔質半導体層5及び化合物半導体層6の接合界面の面積が増大されて、キャリア発生率と、それによるエネルギー変換効率が大きく向上される。

【0034】また、このような多孔質半導体層5の多孔質構造により、化合物半導体層6に光が入射する際に生じる光の散乱の効果についても増大され、これによって、化合物半導体層6の入射側表面が平坦なものに比べて、その光の利用効率が向上される。

【0035】更に、かかる構造を採用することで、キャリア消失率が低下することで光電流として光励起された

キャリアをより多く取り出せるとともに、光閉じ込め効果を向上させることが可能となす、これらの効果によっても太陽電池のエネルギー変換効率が向上される。

【0036】また、図3に示した実施形態においては、更に透明導電性膜2と多孔質半導体層5との間に、更にバッファ層4が設けられている。このバッファ層4は、多孔質半導体層5と同一の可視光に対して透明な材質を用い、緻密な構造、即ち多孔質構造でない構造によって形成されている。このようなバッファ層4を設けることによって、化合物半導体層6中で発生したキャリアの漏れ電流を防止し、太陽電池の効率の低下を抑制することができる。但し、このバッファ層4については必ずしも必要なものではなく、特に漏れ電流の値が大きく問題となる等の場合に形成すればよい。

【0037】図5は、本発明の太陽電池の他の実施形態の構成を示す断面図である。本実施形態では、多孔質半導体層5を構成する多孔質半導体の表面に、増感色素9が吸着している。増感色素は、多孔質半導体層の吸収特性と、太陽光とのスペクトルマッチングを図る目的で用いられ、増感色素を吸着させて、分光増感することが有効である。このとき増感色素の中でも特に可視光増感色素を用いると、太陽光を有効に吸収し高い光起電力を発生するため好ましい。

【0038】(透明導電性膜) 本発明の太陽電池において、透明絶縁基板上に堆積する透明導電性膜の材料としては、 ZnO (酸化亜鉛)、 SnO_2 (酸化錫)、 In_2O_3 (酸化インジウム)、 $SnO_2-In_2O_3$ (酸化錫と酸化インジウムの固溶体、略称ITO) のうち、少なくとも一つで構成されていることが好ましい。また、上記の透明導電性膜材料は低抵抗にするための不純物を含んでもよい。

【0039】本発明の太陽電池は、透明絶縁基板から光を入射させるため、低い抵抗においても光の可視領域で透過率が大きいことが必要となるが、上記挙げた透明導電性膜は、光波長350nmの吸収端をもつため光吸収層となる前記化合物半導体層への可視光入射が可能となる。

【0040】(多孔質半導体層)

—多孔質半導体—

前記多孔質半導体層は、多孔質半導体から構成されるが、該多孔質半導体は金属酸化物からなることが、光の透過性、多孔質度を大きくできる点で好ましい。前記金属酸化物としては、 TiO_2 (酸化チタン)、 ZnO (酸化亜鉛)、及び Nb_2O_5 (酸化ニオブ) の少なくとも一つであることが好ましく、n型酸化物半導体として用いることが好ましい。特に、本発明では酸化チタンであることが多孔質度を大きくできる点で好ましい。また、キャリア濃度等の制御を行うために、不純物を導入することや組成比を変更した上記材料を用いることもできる。

【0041】この多孔質半導体は、前記透明導電性膜と同様に透明であることが必要であるが、薄膜化合物半導体による太陽電池において通常窓層として使用されるCdSと比べ、上記多孔質半導体はバンドギャップが3eV以上と大きく、可視領域での光励起によるキャリア発生はほとんどなく窓層として好ましい。また、CdSと比較して、表面形成の制御が容易であり、多孔質化も容易である。

【0042】尚、バッファ層についても、多孔質半導体層と同じ半導体材料が用いられるが、多孔質化は行われない。

【0043】[太陽電池の製造方法] 以下に、本発明の太陽電池の製造方法について説明する。前記多孔質半導体材料の被覆膜(多孔質半導体層)は、金属陽極酸化法、陰極析出法、スクリーン印刷法、ゾルゲル法、熱酸法、真空蒸着法、dc及びrfスパッタ法、化学気相堆積法、有機金属化学気相堆積法、分子線堆積法、レーザーアブレーション法等の公知の方法で堆積させることができる。また、上記堆積方法を組み合わせて前記多孔質半導体材料の被覆膜を作製してもよい。特に公知の技術である特開平11-144772号公報記載の半導体電極作製方法が、前記多孔質半導体材料の被覆膜の作製方法としてより好ましい。

【0044】前記化合物半導体材料の被覆膜(化合物半導体層)は、金属陽極酸化法、陰極析出法、スクリーン印刷法、ゾルゲル法、真空蒸着法、dc及びrfスパッタ法、化学気相堆積法、有機金属化学気相堆積法、分子線堆積法、レーザーアブレーション法等の公知の方法で堆積させることができる。また、上記堆積方法を組み合わせて前記化合物半導体材料の被覆膜を作製してもよい。より好ましくは、陰極析出法又はスクリーン印刷法である。

【0045】(多孔質半導体層の形成方法) 本発明の太陽電池における多孔質半導体層を形成する1つの方法として、金属酸化物前駆体と、該金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物とを含む溶液中で、前記金属酸化物前駆体を反応させて複合ゲルを生成し、金属酸化物微粒子からなるコロイドの分散ゾルを得る第1の工程と、該ゾルを支持体に塗布し、これを乾燥又は焼成して、前記透明絶縁基板上の透明導電性膜上に微細孔を有する多孔質半導体層を形成する第2の工程とを含む方法が挙げられる(以下「複合ゲル化法」ということもある)。

【0046】前記第1の工程では、拡散が規制されたゲル中で金属酸化物微粒子の形成反応が進行するため、粗大粒の形成や粒子の沈降が起こらず、粒径の小さな微粒子が均一に分散したコロイド分散ゾル溶液を得ることができる。いわゆるゾルゲル法では、金属酸化物前駆体同志が、例えば金属アルコキシドの場合、加水分解、脱水縮合反応することでゲル化するが、この場合には、—M

—O—M—（ここで、Mは金属元素であり、Oは酸素元素である。）の化学的強固な3次元結合のネットワークが形成され、再びゾル化させることはできず、一旦ゲル化すると塗布等の手段による加工ができない。これに対して前記金属酸化物前駆体と、該金属酸化物前駆体と相互作用する化合物とを含む溶液中で、金属酸化物前駆体を反応させて複合ゲルを得る方法では、金属酸化物前駆体と相互作用する化合物の相互作用の性質を利用することで再びゾル化させることができ、優れた加工性を持たせることが可能となる。

【0047】ここで、前記金属酸化物前駆体としては、使用する溶媒に可溶である金属ハロゲン化物、金属錯化合物、金属アルコキシド、金属カルボン酸塩あるいはキレート化合物等の金属化合物等が挙げられる。具体的な化合物としては、例えば、 $TiCl_4$ （四塩化チタン）、 $ZnCl_2$ （塩化亜鉛）、 WCl_6 （六塩化タングステン）、 $SnCl_2$ （塩化第一錫）、 $SrCl_2$ （塩化ストロンチウム）等の金属ハロゲン化物、 $Ti(NO_3)_4$ （硝酸チタン）、 $Zn(NO_3)_2$ （硝酸亜鉛）、 $Sr(NO_3)_2$ （硝酸ストロンチウム）等の硝酸塩や、一般式 $M(OR)_n$ （ここで、Mは金属元素、Rはアルキル基、nは金属元素の酸化数である。）で表される金属アルコキシド等が挙げられる。

【0048】前記金属アルコキシドとしては、例えば、亜鉛ジエトキシド、タングステンヘキサエトキシド、バナジウムジエトキシド、すずテトライソプロポキシド、ストロンチウムジイソプロポキシド等が挙げられる。

【0049】ここで、チタン酸ストロンチウム等の複合金属酸化物層の形成には、その成分の金属を2種あるいは多種同時に分子中に含むダブルアルコキシドの使用も可能である。例えば、酸化チタンの金属酸化物層を形成する場合、金属アルコキシドとしては、例えば、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラノルマルプロポキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラノルマルブトキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムテトラターシャリーブトキシド等が好ましく使用できる。

【0050】また、前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。また、金属酸化物前駆体と相互作用する官能基としては、アミド酸構造のような前記官能基を1種以上有するものでもよい。また、前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物は、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミノ酸構造から選択される官能基を1種以上有する化合物である。特に好ましくは高分子化合物である。このような低分子化合物の具体例としては、ジカルボン酸、ジアミン、ジオール、ジアミド酸等が挙げられる。

【0051】また、高分子化合物の具体例としては、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構

造から選択される官能基を主鎖、側鎖又は架橋部分に1種以上有する高分子化合物が挙げられる。前記高分子化合物の主鎖構造としては、特に限定されるものではないが、ポリエチレン系構造、ポリスチレン系構造、ポリアクリレート系構造、ポリメタクリレート系構造、ポリカーボネート系構造、ポリエステル系構造、セルロース系構造、シリコーン構造、ビニル系重合体構造、ポリアミド系構造、ポリアミドイミド系構造、ポリウレタン系構造、ポリウレア系構造等、又はこれら共重合体構造等の任意の構造を有するものが挙げられる。

【0052】また前記カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造から選択される官能基を主鎖、側鎖又は架橋部分に1種以上有する高分子化合物としては、金属酸化物前駆体と相互作用の形態が適当である観点から、側鎖にカルボキシル基を有するポリアクリル酸の使用が特に好ましい。更に、前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する高分子化合物は、相互作用する官能基を有する高分子化合物とカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造を有さない前記同様の主鎖構造を有する高分子化合物との共重合体であってもよい。前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する高分子化合物は、目的に応じて、2種以上の混合系、又はカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アミド酸構造を有さない前記同様の主鎖構造を有する高分子化合物との混合系を使用してもよい。前記金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する高分子化合物の平均重合度は、100～1000000程度が好ましく、5000～250000がより好ましい。

【0053】溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類や、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ベンゼン等の金属酸化物前駆体を溶解し、かつ金属酸化物前駆体とは反応しないものであれば用いることができる。

【0054】以下、金属酸化物前駆体として金属アルコキシドを用いた場合を例として、多孔質半導体層の形成方法を詳しく説明する。

【0055】まず前記金属アルコキシドを前記溶媒（例えばアルコール類等の有機溶媒）に添加する。更に、前記金属アルコキシドを部分的に加水分解するのに必要な水と、触媒として、塩酸、硝酸、硫酸又は酢酸等の酸類を添加する。ここで添加する水及び酸類の量は、用いる前記金属アルコキシドの加水分解性の程度に応じて適宜選択することができる。次に、得られる前記混合溶液を攪拌しながら乾燥窒素気流下で室温～150℃（好ましくは、室温～100℃）で加熱（又は還流）する。前記還流温度及び時間についても、用いる前記金属酸化物前駆体の加水分解性に依りて適宜選択することができる。前記還流の結果、前記金属アルコキシドは部分的に加水分解された状態になる。即ち、前記混合溶液に含まれる

前記水の量は、前記金属アルコキシドのアルコキシル基を十分に加水分解するには十分でない程度少量であるため、一般式 $M(OR)_n$ で表される前記金属アルコキシドにおいては、その総ての $-OR$ 基は加水分解されず、結果として部分的に加水分解された状態になる。この部分的に加水分解された状態の前記金属アルコキシドにおいては、重縮合反応は進行しない。このため、前記金属アルコキシド間において $-M-O-M-$ の鎖は形成されていても、前記金属アルコキシドはオリゴマー状態となる。このオリゴマー状態にある前記金属アルコキシドを含む前記還流後の混合溶液は、無色透明で粘度の上昇もほとんどない。

【0056】次に、前記還流後の混合溶液の温度を室温に下げ、該混合溶液にカルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、アミノ酸構造から選択される官能基を1種以上有する高分子化合物（好ましくはポリアクリル酸）を添加する。この場合、本来アルコール類等の有機溶媒には溶解しにくい前記高分子化合物が、この混合溶液には容易に溶解し透明ゾルが得られる。これは、前記高分子化合物のカルボキシル基と前記金属アルコキシドとが塩形成反応により結合し、高分子錯体状の化合物が形成されるためであると考えられる。この透明ゾルは、通常、無色透明な均一溶液である。

【0057】この透明ゾルに更に過剰量の水を加えて、室温～150℃、好ましくは室温～100℃程度に保持して更に反応を継続させることにより、数分から1時間程度で該透明ゾルがゲル化し、前記高分子化合物と前記金属アルコキシドとの架橋状構造を有する複合ゲルが形成される。

【0058】得られる複合ゲルを更に室温～90℃程度（通常、80℃程度）で5～50時間保持し反応を継続させると、該複合ゲルは再び溶解し半透明な金属酸化物微粒子コロイド分散ゾルが得られる。これは、前記金属アルコキシドの加水分解反応により重縮合反応が進行するとともに、前記高分子化合物と前記金属アルコキシドとによる塩構造が分解して、金属酸化物微粒子とカルボン酸エステル等に変化することによるものである。

【0059】以上により得られた半透明な金属酸化物微粒子コロイド分散ゾルを、透明絶縁基板上に堆積された透明導電性膜に塗布後、乾燥又は焼成することにより、微細孔を有した金属酸化物膜が形成される。

【0060】前記塗布法は、特に限定なく公知の方法で行うことができる。具体的には、ディップコーティング法、スピンコーティング法、ワイヤバー法、スプレーコーティング法が挙げられる。また、乾燥には、例えば、風乾、オープン等の乾燥器を用いて行う乾燥、真空凍結乾燥が可能である。また、ロータリーエバポレーター等の機器を用いて溶媒を蒸発させる方法でもよい。この場合、乾燥の温度、時間等を目的に応じて適宜選択することができる。

【0061】また、乾燥温度により、前記金属酸化物微粒子コロイド分散ゾルを乾燥（前記溶媒を含む液体成分の除去）しただけは、前記高分子化合物又はその反応生成物が除去できないことがある。かかる場合には、更にこれらを除去し純粋な金属酸化物とするため、焼成を行うのが好ましい。前記焼成は、例えば炉等を用いて行うことができ、焼成の温度としては用いた前記官能基を有する高分子化合物の種類により異なるが、約400℃以上の温度が一般的に採用される。

10 【0062】前記焼成により、金属酸化物微粒子の結晶化と金属酸化物微粒子の焼結が起こると同時に、有機高分子成分が熱分解して消失する。前記乾燥又は前記焼成により多孔質半導体層が得られる。

【0063】前記多孔質半導体層の形成においては、拡散が規制された複合ゲル中で金属酸化物微粒子の形成反応が進行するため、粗大粒子の形成や、粒子の沈降による凝集等が起こらず、粒径の小さな超微粒子が均一分散した金属酸化物微粒子コロイド分散ゾルを得ることができる。また、前記金属酸化物前駆体がアルコキシドの場合、加水分解反応及び脱水重縮合反応の過程を通して、分子錯体状の均一相であったものが、相互作用する官能基を有する高分子化合物相と金属酸化物ネットワーク相とに分離し、ミクロ相分離構造が形成される。こうして個々の微粒子間に形成したマクロ孔と微粒子凝集相間に形成したマクロ孔との2種以上の微細孔を有する金属酸化物層が得られることとなる。

【0064】前記金属酸化物層の金属酸化物微粒子の大きさ、金属酸化物微粒子凝集構造の周期、金属酸化物微粒子凝集相と空隙相との体積比等については、例えば、前記金属酸化物前駆体に対する、金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物の添加量と、前記金属酸化物前駆体と金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物とを合わせた固形成分の前記混合溶液全体に対する割合で、所望の程度に制御することができる。

【0065】即ち、金属酸化物前駆体と焼成する官能基を1種以上有する化合物の添加量を増やすと、得られる金属酸化物層における空隙相の体積比が増し、前記金属部酸化物前駆体と金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物とを合わせた固形成分の前記混合溶液全体に対する割合を減らすと、得られる金属酸化物微粒子凝集構造の周期が小さくなり、空隙相の密度は増すが、金属酸化物微粒子そのものの大きさは大きくなる。

【0066】前記金属酸化物前駆体に対する、金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物の添加量は、前記固形成分の前記混合溶液全体に対する割合に応じて異なり適宜選択可能であり、一般には重量比で0.1～1が好ましく、更には0.2～0.8が好ましい。金属酸化物前駆体に対する、金属酸化物前駆体と

相互作用する官能基を1種以上有する化合物の添加量を下げると、マクロ孔が少ない緻密な金属酸化物層ができやすくなり、前記重量比で0.1未満であると、 $-M-O-M-$ の大きな3次元ネットワークが形成されてしまうため、複合ゲルが再溶解しないことがある。また、逆に添加量を上げて、1を超えると比較的大きな空隙が生じ透明な金属酸化物層となりやすい。

【0067】前記固形成分の前記混合溶液全体に対する割合としては、前記金属酸化物前駆体と金属酸化物前駆体と相互作用する官能基を1種以上有する化合物の添加量に応じて異なるため適宜選択可能であるが、一般には1~10wt%が好ましく、2~5wt%がより好ましい。前記割合が、1wt%未満であると、複合ゲル化反応の進行が遅く、流動性の高い透明ゾル状態で金属酸化物微粒子が形成され、粗大な微粒子が形成されてしまい、一方、10wt%を超えると透明ゾルから複合ゲルへの進行が速く均一な複合ゲルが得られないことがある。

【0068】以下に、金属アルコキシドとしてチタニウムテトライソプロポキシドを用いた場合を例にして、多孔質半導体層の形成方法を更に詳しく説明する。

【0069】まず、チタニウムテトライソプロポキシドをアルコールに添加して混合溶液を調製する。この際アルコールには、水と、触媒としての酸とが添加されるが、該水は、チタニウムテトライソプロポキシドに対して0.1倍モル〜等モル程度、該酸は、チタニウムテトライソプロポキシドに対して0.05倍モル〜0.5倍モル程度それぞれ添加するのが好ましい。得られる混合溶液を、室温〜80℃で攪拌しながら乾燥窒素気流下で還流する。ここでの還流温度及び時間は、80℃で30分〜3時間程度が好ましい。この還流の結果、透明な混合溶液が得られる。

【0070】この混合溶液中では、チタニウムテトライソプロポキシドは部分的に加水分解された状態になっており、オリゴマー状態にある。この混合溶液の温度を室温まで下げ、ポリアクリル酸を添加する。本来アルコールには溶けにくいポリアクリル酸が、この混合溶液には容易に溶解し無色の透明ゾルが得られる。これは、ポリアクリル酸のカルボン酸とチタニウムテトライソプロポキシドとが塩形成反応により結合し、高分子錯体状の化合物が形成されているためである。この透明ゾルに更に過剰量の水を加えて、室温〜80℃に保持すると数分間〜1時間程度で該透明ゾルがゲル化し、ポリアクリル酸とチタニウムテトライソプロポキシドとを少なくとも含む架橋構造の複合ゲル化が形成される。

【0071】この複合ゲルを80℃程度で5~50時間保持すると、該複合ゲルは再び溶解し半透明なゾルが得られる。これは、チタニウムテトライソプロポキシドの加水分解反応及び重縮合反応が進行するとともに、ポリアクリル酸とチタニウムテトライソプロポキシドとの塩

構造が分解して、酸化チタンとカルボン酸エステルとに変化するためである。

【0072】得られたゾル溶液を、ディップコーティング法等によって適当な基板に塗布し、約400℃以上の高温に加熱する。この加熱により酸化チタン微粒子の結晶化と酸化チタン微粒子同士の焼結が進行すると同時に、高分子相が熱分解し、酸化チタンが相分離状態に凝集した膜状の酸化チタン微粒子が形成されることとなる。

10 【0073】チタニウムテトライソプロポキシドに対するポリアクリル酸の量としては、重量比で0.3~0.7が好ましい。前記重量比が、0.3未満であると $-M-O-M-$ の大きな3次元ネットワークが形成されゲルが溶解しないことがあり、0.7を超えると、比較的大きな空隙が生じ透明な層となることがある。

【0074】また、チタニウムテトライソプロポキシドとポリアクリル酸との固形成分の前記混合溶液全体に対する割合としては、1~10wt%が好ましい。前記割合が1wt%未満であると、複合ゲル化反応の進行が遅く、流動性の高いゾル状態で酸化チタン微粒子が形成され、粗大な酸化チタン微粒子が形成されることがある。一方、10wt%を超えると、透明ゾルから複合ゲルへの進行が速く均一な複合ゲルが得られないことがある。

【0075】(化合物半導体層の形成方法)

—第1の形成方法—

第1の化合物半導体層の形成方法は、少なくとも堆積される元素のイオンを含む電解質中に、透明絶縁基板上の透明導電性膜上に形成された可視領域の光を透過する透明な多孔質半導体層と、該多孔質半導体層に対向する電極とを配置し、該多孔質半導体層と該多孔質半導体層に対向する電極間で電気化学的に酸化還元反応を起こし、前記化合物半導体層を該多孔質半導体層上に形成するものである(表面技術Vol. 49, No. 1 3ページ1998年)。

40 【0076】前記工程は電解析出法とよばれ、電流により電解質中の構成元素イオンが還元され、前記多孔質半導体層のカソード電極上に化合物半導体を堆積させる方法である。この工程で作製される化合物半導体は、例えば、 $CuGaS_2$ (硫化銅ガリウム)、 $CuGaSe$
2 (セレン化銅ガリウム)、 $CuGaTe_2$ (テルル化銅ガリウム)、 $CuInS_2$ (硫化銅インジウム)、 $CuInSe_2$ (セレン化銅インジウム)、 $CuInTe_2$ (テルル化銅インジウム)、 $AgInS_2$ (硫化銀インジウム)、 $AgInSe_2$ (セレン化銀インジウム)、 $AgInTe_2$ (テルル化銀インジウム)、 $ZnSe$ (セレン化亜鉛)、 $ZnTe$ (テルル化亜鉛)、 $CdTe$ (テルル化カドミウム)、 Cu_2S (硫化銅)、 Cu_2Se (セレン化銅)等が挙げられる。

50 【0077】前記電解質としては、溶媒中で原料元素となる硫化物や塩化物等の溶質を混合したものを使用

し、電解質の溶媒としては、水（純水、蒸留水等）が用いられる。しかし、水の電気分解により水素が発生する電圧を単に印加する場合、前記溶媒は非水溶液として有機物を用いることができる。有機溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネイト等を使用することができる。また、前記非水溶液は、液体アンモニア、液体二酸化硫黄等の無機非水溶液を前記溶媒として使用することができる。

【0078】前記溶質は、硫酸物や塩化物等の前記多孔質半導体層上に堆積させる化合物半導体を構成する元素を含むものであり、かつ前記溶媒に可溶であればよい。例えば、硫酸物としては、硫酸第一銅、硫酸インジウム、硫酸ガリウム、硫酸銀、硫酸亜鉛、硫酸カドミウム等が挙げられる。また、塩化物としては、塩化第一銅、塩化インジウム、塩化ガリウム、塩化銀、塩化亜鉛、塩化カドミウム等の化合物が挙げられ、これらは還元型溶質として用いる。前記溶質は、上記化合物に限定されることはなく、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。また、前記溶質として、酸化セレン、水素酸セレン、酸化テルル、水素酸テルル、チオ硫酸ナトリウム、チオ尿素等を、酸化型溶質として使用することができる。

【0079】上記のような酸化型溶質を用いたとき、水素イオン濃度を調整することで該酸化型溶質に含有する元素イオンの堆積を促すことができる。前記水素イオン濃度は、例えば、硫酸、塩酸等の調整剤によって調整することができる。前記調整剤によって調整された水素イオン濃度はpH0.9~4.0が好ましく、pH1.5~2.5がより好ましい。

【0080】前記電解質として上記化合物のほか、電解質中に電解質の通電性を得るために電解還元に関与しない不活性物質で構成する支持電解質を加えることもできる。支持電解質としては、例えば、 NaClO_4 （塩素酸ナトリウム）、 LiClO_4 （塩素酸リチウム）等が挙げられる。前記支持電解質は0.05~1mol/l量の含有が好ましい。

【0081】前記化合物半導体の堆積が進行するときに必要な密着性を上げるために、前記電解質中に添加剤を入れることもできる。前記添加剤としては、アミン、アルカロイド、スルホン酸、メルカプタン、スルフィド等

【0082】前記電解質中に配置された可視領域の光を透過する透明な多孔質半導体層及び前記多孔質半導体層に対向する電極間に電圧を印加するには、第三の電極を電圧基準電極として参照電極を用いることができる。前記多孔質半導体層と該多孔質半導体層に対向する電極間に一定の電圧又は電流を制御するために参照電極を用いることもできる。前記参照電極は、標準水素電極、飽和カロメル電極、標準銀塩化銀電極、標準酸化水銀電極等を用いることができる。

【0083】前記電解質中に配置された前記多孔質半導体層に対向する電極としては、溶液中での電圧印加により溶解しにくい材料、即ちイオン化傾向が小さい材料を用いることができる。例えば、白金（Pt）、金（Au）、銀（Ag）等が挙げられる。

【0084】前記電解質中に配置された可視領域の光を透過する透明な多孔質半導体層及び該多孔質半導体層に対向する電極間に印加する電圧は、前記電解質中に含まれる堆積したい化合物半導体を構成する元素を含む化合物の元素イオンの酸化還元電位より単であることが好ましい。

【0085】前記電解質中に含む化合物の含有量は、5~400mmol/lが好ましく、還元型元素イオン堆積では5~20mmol/lがより好ましく、酸化型元素イオンの堆積では、100~400mmol/lがより好ましい。前記溶液の温度は20~100℃が好ましく、22~70℃がより好ましい。

【0086】前記化合物半導体層形成時の電圧印加時間は300~3600秒が好ましく、800~2400秒がより好ましい。

【0087】また、該工程で堆積した前記化合物半導体を焼成し結晶化することもできる。結晶化温度は堆積する前記化合物半導体の種類に依存するが、50~600℃が好ましく、150~600℃がより好ましい。該結晶化の時間は1~60分が好ましく、15~30分がより好ましい。

【0088】—第2の形成方法—

第2の化合物半導体層の形成方法は、少なくとも堆積されるイオンを1種以上含む溶液中に、透明絶縁基板上の透明導電性膜上に形成された可視領域の光を透過する透明な多孔質半導体層を配置し、前記溶液の温度調整とイオン濃度調整とにより還元反応を起こし、前記化合物半導体層を該多孔質半導体層上に形成するものである（*Journal of Applied Physics*, vol. 82, 2, 655, 1997）。

【0089】これは化学浴堆積法とよばれ、酸化剤や還元剤により元素イオンを生成し、該イオンを安定化するために錯化剤、水素イオン濃度の変動を防止するために緩衝剤、溶液中の自然分解を防止するための安定剤等を添加し、これらの酸化還元反応により前記多孔質半導体層上に前記化合物半導体の堆積が可能となる。この工程で作製される前記化合物半導体は、特に限定されないが、 ZnSe （セレン化亜鉛）、 ZnTe （テルル化亜鉛）、 CdTe （テルル化カドミウム）、 Cu_2S （硫化銅）、 Cu_2Se （セレン化銅）等が挙げられる。

【0090】前記溶液は、溶媒中でイオンとなる硫酸化物や塩化物等の溶質を混合したものを使用する。前記溶媒としては、水（純水、蒸留水等）等が用いられる。また有機溶媒も用いることができ、例えば、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネイト等

を使用することができる。また、液体アンモニア、液体二酸化硫黄等の無機非水溶液を使用することもできる。

【0091】前記溶質は、硫酸物や塩化物等の前記多孔質半導体層上に堆積したい化合物半導体を構成する元素を含むものであればよい。例えば、硫酸物としては、硫酸第一銅、硫酸インジウム、硫酸ガリウム、硫酸銀、硫酸亜鉛、硫酸カドミウム等が挙げられる。また、塩化物としては、塩化第一銅、塩化インジウム、塩化ガリウム、塩化銀、塩化亜鉛、塩化カドミウム等が挙げられる。前記溶質としては、酸化セレン、水素酸セレン、酸化テルル、水素酸テルル、チオ硫酸ナトリウム、チオ尿素等も好ましく使用することができる。

【0092】上記のような化合物を用いたとき、水素イオン濃度を調整することで該化合物に含有する元素イオンの堆積を促すことができる。前記水素イオン濃度を調整するための調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基性化合物や無機酸、有機酸等を用いることができる。また、前記水素イオン濃度の変動を抑制するために使用される緩衝剤は、クエン酸ナトリウム酢酸ナトリウム、オキシカルボン酸系のものや、ホウ酸あるいは炭酸等の無機酸で解離定数が小さいものや、有機酸及び無機酸のアルカリ塩を用いることができる。また、錯化剤として、水酸化アンモニウム、クエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、エチレングリコール等を用いることができる。

【0093】安定剤として鉛の塩化物、硫化物や硝化物等を用いることができる。前記溶液中の化合物半導体の原料元素を含む前記化合物の濃度は、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましく、 $2.0 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ mol/l}$ がより好ましい。

【0094】前記溶液の温度は $20 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、 $22 \sim 70^\circ\text{C}$ がより好ましい。また、前記化合物半導体層の形成時間は $300 \sim 3600$ 秒が好ましく、 $1200 \sim 2400$ 秒がより好ましい。

【0095】また、該工程で堆積した前記化合物半導体を焼成し結晶化することもできる。結晶化温度は堆積する前記化合物半導体の種類に依存するが、 $50 \sim 600^\circ\text{C}$ が好ましく、 $150 \sim 550^\circ\text{C}$ がより好ましい。該結晶化の時間は $1 \sim 60$ 分が好ましく、 $15 \sim 30$ 分がより好ましい。

【0096】—第3の形成方法—

第3の化合物半導体層の形成方法は、少なくともチオ硫酸ナトリウム及び金属イオンを1種以上含む溶液中に、透明絶縁基板上の透明導電性膜上に形成された可視領域の光を透過する透明な多孔質半導体層を配置し、該多孔質半導体層に紫外線を照射して光反応を生じさせ、前記化合物半導体層を該多孔質半導体層上に形成するものである (Japan Journal Applied Physics vol36, L1146 1997年)。

【0097】これは光化学堆積法とよばれ、溶液中のイオン(チオ硫酸イオン等)の光励起により化合物生成反応が引き起こされ、光照射の有無や強度変化によって膜厚制御が容易に行える。この工程で作製される前記化合物半導体は、特に限定されないが、 CuGaS_2 (硫化銅ガリウム)、 CuInS_2 (硫化銅インジウム)、 AgInS_2 (硫化銀インジウム)、 Cu_2S (硫化銅)等が挙げられる。

【0098】前記溶液は、溶媒中でイオンとなる硫酸化物や塩化物等の溶質を混合したものを使用する。前記溶質は、硫酸物や塩化物等の前記多孔質半導体層上に堆積したい化合物半導体を構成する元素を含むものであればよい。例えば、硫酸物としては、硫酸第一銅、硫酸インジウム、硫酸ガリウム、硫酸カドミウム等が挙げられる。また、塩化物としては、塩化第一銅、塩化インジウム、塩化ガリウム、塩化カドミウム等が挙げられる。

【0099】前記溶質は、上記化合物に限定されることなく、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。上記のような酸化型の化合物を用いたとき、水素イオン濃度を調整することで該酸化型化合物に含有する元素イオンの堆積を促すことができる。前記水素イオン濃度は、例えば硫酸等の調整剤によって調整することができる。前記調整剤によって調整された水素イオン濃度は $\text{pH}1.5 \sim 4.0$ が好ましく、 $\text{pH}2.5 \sim 3.5$ がより好ましい。

【0100】前記溶液を攪拌することが好ましく、 60 rpm 以下で攪拌することが好ましい。更に、前記光励起するために用いる光は、高圧水銀光源ランプ等により紫外光を発生させ、単凸レンズにより集光し、前記溶液中に配置された前記多孔質半導体層上に照射される。前記単凸レンズは石英ガラスで作製されていることが好ましい。

【0101】前記溶液中の化合物半導体の原料元素を含む前記化合物の濃度は、 $1.0 \sim 20 \text{ mmol/l}$ が好ましく、 $2.0 \sim 10 \text{ mmol/l}$ がより好ましい。前記溶液の温度は $20 \sim 40^\circ\text{C}$ が好ましく、 $22 \sim 35^\circ\text{C}$ がより好ましい。また、前記化合物半導体層の形成時間は $2400 \sim 4800$ 秒が好ましく、 $3000 \sim 3600$ 秒がより好ましい。

【0102】また、前記した3つの形成方法で堆積した前記化合物半導体を焼成し結晶化することもできる。結晶化温度は堆積する前記化合物半導体の種類に依存するが、 $80 \sim 600^\circ\text{C}$ が好ましく、 $80 \sim 500^\circ\text{C}$ がより好ましい。該結晶化の時間は $1 \sim 60$ 分が好ましく、 $15 \sim 30$ 分がより好ましい。特に硫化物系の場合 $80 \sim 400^\circ\text{C}$ 、セレン系の場合 $300 \sim 550^\circ\text{C}$ 、テルル系の場合、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ が好ましいが、焼成は必ずしも必要ではない。

【0103】本発明の太陽電池は、以上のような製造方法により好適に作製することができるが、これらの製造

方法に限定されるものではない。上記のことを考慮にいれ、前記太陽電池において、前記化合物半導体が吸収係数が大きい CuInS_2 であることは非常に好適である。前記本発明の半導体装置は、上記発明の太陽電池のごとく有機層あるいは有機単分子層に発光機能をもつ有機蛍光物質を担持させ、溶液中で作製される無機半導体層に可視光透過あるいは反射可能な材料で構成させることで発光素子も実現可能である。

【0104】

【実施例】以下、本発明の実施例を図を用いて説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、図3は、実施例1〜3で作製した太陽電池の概略断面図であり、図4は、実施例4で作製した太陽電池の概略断面図であり、図5は、実施例5〜6で作製した太陽電池の概略断面図であり、図6は、比較例1で作製した太陽電池の概略断面図であり、図7は、比較例2で作製した太陽電池の概略断面図である。

【0105】（実施例1）図3の透明絶縁基板1としてガラス板を用い、その上部に透明導電性膜2としてITO膜を $10\mu\text{m}$ の厚さにrfスパッタにより被覆した。更にdcスパッタにて透明導電性膜2の下部取り出し金属電極3としてAgの被覆も行った。

【0106】次に、バッファ層4として TiO_2 の緻密な膜を $0.2\mu\text{m}$ の厚さにTiゾルゲル溶液を用いて被覆した。用いたTiゾルゲル溶液は、チタンイソプロポキシド28.3gを100mlの無水エタノールで希釈し、2N塩酸2.7mlを100mlの無水エタノールで希釈した溶液を滴下して調製した。得られたTiゾルゲル溶液を堆積基板に塗布し、2000rpmで40秒の条件でスピコートした後、500℃で20分の焼成を行い、バッファ層4を形成した。ここで、上記スピコート及び焼成処理は所望の膜厚を実現するために2回繰り返した。

【0107】次に、多孔質半導体層5として TiO_2 を $1.0\mu\text{m}$ の厚さに複合ゲル化法による溶液にて形成した。ここで用いた複合ゲル化法による溶液は、チタンイソプロポキシド7g、エタノール20ml、水0.4g、硝酸0.55gを窒素中、室温で混合し、2時間窒素中で放置した後、ポリアクリル酸2.5gを加えて加水分解し、48時間放置して調製した。得られた溶液をバッファ層4を形成した基板に塗布し、2000rpmで40秒の条件でスピコートした後、450℃で20分の焼成を行い、多孔質半導体層5を形成した。ここで上記スピコート及び焼成処理は前記所望の膜厚を実現するために10回繰り返した。

【0108】尚、上記したバッファ層4及び多孔質半導体層5はスピコートにより形成しているため、下部取り出し金属電極3上にも形成されてしまうため、スピコートするたびに溶剤としてエタノールを使用し、下部取り出し金属電極3上のバッファ層4及び多孔質半導体

層5を拭取った。次いで、レジストにより下部取り出し金属電極3上を覆った。以下の実施例においても、同様な操作を行った。

【0109】更に、その多孔質半導体層5の上部に化合物半導体層6として、I-Ⅵ元素からなる CdTe を電解析出により堆積させた。ここで、電解析出に用いた電解質は、硫酸カドミウム八水和物、塩化カドミウム水和物及び酸化テルルの濃度がそれぞれ 20mmol/l 、 20mmol/l 、 10mmol/l となるように水に溶解し、硫酸にて水素イオン濃度2.0に調整したものを用いた。白金(Pt)電極を対向電極とし、Ag/AgCl電極を参照電極とし、また前記多孔質半導体層5を形成した基板を作用電極として、水溶液温度を90℃とし、前記参照電極に対して20mV、電圧印加時間3600秒の条件で CdTe を堆積させた。得られた CdTe 化合物半導体層6の膜厚は $2\mu\text{m}$ であった。

【0110】最後に化合物半導体層6上に、dcスパッタにて白金を堆積し上部金属電極7を形成し、太陽電池を作製した。作製した太陽電池に対し、AM1.5、光強度 100mW/cm^2 の光を透明絶縁基板1側から照射して、各特性（開放電圧、短絡電流、曲線因子、変換効率）を測定し、評価した。

【0111】（実施例2）実施例1と同様に、図3の透明絶縁基板1上に、透明導電性膜2、下部取り出し金属電極3、バッファ層4、及び多孔質半導体層5を形成した。

【0112】更に、多孔質半導体層5の上部に化合物半導体層6としてI-Ⅵ元素からなる Cu_2S を化学浴析出にて堆積させた。化学浴析出に用いた水溶液は、チオ硫酸ナトリウム及び硫酸銅をそれぞれ 400mmol/l 、 30mmol/l の濃度となるように水に溶解し、調製したものを用いた。そして、得られた水溶液中、45℃、浸透時間10分の条件で前記多孔質半導体層5を形成した基板を浸透させ、 Cu_2S を堆積させた。この際、 Cu_2S 化合物半導体層6の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ であった。更に、空気中にて150℃で焼成を行い、化合物半導体の結晶性を改善した。

【0113】最後に化合物半導体層6上に、dcスパッタにて白金を堆積して上部金属電極7を形成し、太陽電池を作製した。作製した太陽電池について、実施例1と同様に評価した。

【0114】（実施例3）実施例1と同様に、図3の透明絶縁基板1上に、透明導電性膜2、下部取り出し金属電極3、バッファ層4、及び多孔質半導体層5を形成した。

【0115】更に、多孔質半導体層5の上部に化合物半導体層6としてI-ⅢⅢ-Ⅵ元素からなる CuInS_2 を光化学析出にて堆積させた。光化学析出に用いた水溶液は、硫酸銅、硫酸インジウム、チオ硫酸ナトリウムの濃度がそれぞれ 30mmol/l 、 15mmol/l 、

1、400mmol/lとなるように水に溶解し、硫酸にて水素イオン濃度2.5に調整したものをを用いた。水溶液中、液温25℃で浸透時間60分の条件で前記多孔質半導体層5を形成した基板を浸透させ、堆積した部分に高圧水銀ランプ光をレンズで集光した光を照射してCuInSe₂を堆積させた。得られたアモルファスCuInSe₂化合物半導体を400℃で焼成30分行うことにより結晶化させた。このとき堆積された化合物半導体層6の膜厚は1.5μmであった。

【0116】最後に化合物半導体層6上に、dcスパッタにて白金を堆積し上部金属電極7を形成し、太陽電池を作製した。作製した太陽電池について、実施例1と同様に評価した。

【0117】(実施例4)図4の透明絶縁基板1としてガラス板を用い、その上部に透明導電性膜2としてITO膜を10μmの厚さにrfスパッタにより被覆した。更にdcスパッタにて透明導電性膜2の下部取り出し金属電極3としてAgの被覆も行った。

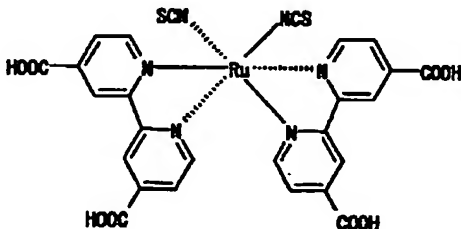
【0118】次に、多孔質半導体層5としてTiO₂を1.0μmの厚さに複合ゲル化法による溶液にて形成した。ここで用いた複合ゲル化法による溶液は、チタンイソプロポキシド7g、エタノール20ml、水0.4g、硝酸0.55gを窒素中、室温で混合し、2時間窒素中で放置した後、ポリアクリル酸2.5gを加えて加水分解し、48時間放置して調製した。得られた溶液を堆積基板に塗布し、2000rpmで40秒の条件でスピコートした後、450℃で20分の焼成を行い、多孔質半導体層5を形成した。ここで上記スピコート及び焼成処理は前記所望の膜厚を実現するために10回繰り返し行った。

【0119】次に、前記多孔質半導体層5を下記構造式(1)で表されるRu錯体のエタノール溶液(濃度10⁻³mol/l)に浸漬し、増感色素9による吸着処理を行った。

【0120】

【化1】

構造式(1)



【0121】更に、その上部に化合物半導体層6としてI-III-VI元素からなるCuInSe₂を電解析出により堆積させた。電解析出に用いた電解質は、硫酸第一銅、硫酸インジウム、水素酸セレンの濃度がそれぞれ30mmol/l、15mmol/l、400mmol/lとなるように水に溶解して、クエン酸にて水素イ

オン濃度1.8に調整したものをを用いた。白金(Pt)電極を対向電極とし、Ag/AgCl電極を参照電極とし、また前記多孔質半導体層5を形成した基板を作用電極として、水溶液温度を25℃とし、前記参照電極に対して-1V、注入電荷量3C(クーロン)の条件でCuInSe₂を堆積させた。得られたCuInSe₂化合物半導体層6の膜厚は2μmであった。

【0122】最後に化合物半導体層6上に、dcスパッタにて仕事関数が極力大きい白金を堆積し上部金属電極7を形成し、太陽電池を作製した。作製した太陽電池について、実施例1と同様に評価した。

【0123】(実施例5)図5の透明絶縁基板1としてガラス板を用い、その上部に透明導電性膜2としてITO膜を10μmの厚さにrfスパッタにより被覆した。更にdcスパッタにて透明導電性膜2の下部取り出し金属電極3としてAgの被覆も行った。

【0124】次に、バッファ層4としてTiO₂の緻密な膜を0.2μmの厚さにTiゾルゲル溶液を用いて被覆した。用いたTiゾルゲル溶液は、チタンイソプロポキシド0.1mlを100mlの無水エタノールで希釈し、2N塩酸2.7mlを100mlの無水エタノールで希釈した溶液を滴下して調製した。得られたTiゾルゲル溶液を堆積基板に塗布し、2000rpmで40秒の条件でスピコートした後、450℃で20分の焼成を行い、バッファ層4を形成した。ここで、上記スピコート及び焼成処理は所望の膜厚を実現するために2回繰り返し行った。

【0125】次に、多孔質半導体層5としてTiO₂を1.0μmの厚さに複合ゲル化法による溶液にて形成した。ここで用いた複合ゲル化法による溶液は、チタンイソプロポキシド7g、エタノール20ml、水0.4g、硝酸0.55gを窒素中、室温で混合し、2時間窒素中で放置した後、ポリアクリル酸2.5gを加えて加水分解し、48時間放置して調製した。得られた溶液をバッファ層4を形成した基板に塗布し、2000rpmで40秒の条件でスピコートした後、450℃で20分の焼成を行い、多孔質半導体層5を形成した。ここで上記スピコート及び焼成処理は前記所望の膜厚を実現するために10回繰り返し行った。

【0126】次に、前記多孔質半導体層5を前記構造式(1)で表されるRu錯体のエタノール溶液(濃度10⁻³mol/l)に浸漬し、増感色素9による吸着処理を行った。

【0127】更に、その上部に化合物半導体層6として、II-VI元素からなるCdTeを電解析出により堆積させた。ここで、電解析出に用いた電解質は、硫酸カドミウム八水和物、塩化カドミウム水和物及び酸化テールの濃度がそれぞれ20mmol/l、20mmol/l、10mmol/lとなるように水に溶解して、硫酸にて水素イオン濃度2.0に調整したものをを用いた。

白金(Pt)電極を対向電極とし、Ag/AgCl電極を参照電極とし、また前記多孔質半導体層5を形成した基板を作用電極として、水溶液温度を25℃とし、前記参照電極に対して-700mV、電圧印加時間3600秒の条件でCdTeを堆積させた。得られたCdTe化合物半導体層6の膜厚は2μmであった。

【0128】最後に化合物半導体層6上に、dcスパッタにて仕事関数が極力大きい白金を堆積し上部金属電極7を形成し、太陽電池を作製した。作製した太陽電池について、実施例1と同様に評価した。

【0129】(実施例6)実施例5と同様に、図5の透明絶縁基板1上に、透明導電性膜2、下部取り出し金属電極3、バッファ層4、多孔質半導体層5、増感色素9を形成した。

【0130】更に、その上部に化合物半導体層6としてI-III-VI元素からなるCuInS₂を電解析出に堆積させた。電解析出に用いた電解質は、硫酸第一銅、硫酸インジウム及びチオ硫酸ナトリウムの濃度がそれぞれ20mmol/l、20mmol/l、10mmol/lとなるように水に溶解して、硫酸にて水素イオン濃度1.5に調整したものを用いた。白金(Pt)電極を対向電極とし、Ag/AgCl電極を参照電極とし、また前記多孔質半導体層5を形成した基板を作用電極として、該水溶液の温度を室温とし、前記参照電極に対して-1100mV、注入電荷量2Cの条件でCuInS₂を堆積させた。得られたCuInS₂化合物半導体層6の膜厚は2μmであった。

【0131】最後に化合物半導体層6上に、dcスパッタにて仕事関数が極力大きい白金を堆積し上部金属電極7を形成し、太陽電池を作製した。作製した太陽電池について、実施例1と同様に評価した。

【0132】(比較例1)図6の透明絶縁基板1としてガラス板を用い、その上部に透明導電性膜2としてITO膜を10μmの厚さにrfスパッタにより被覆した。更にdcスパッタにて透明導電性膜2の下部取り出し金属電極3としてAgの被覆も行った。

【0133】次に、緻密な透明半導体層8として、TiO₂を1.0μmの厚さにTiゾルゲル法による溶液にて形成した。用いたTiゾルゲル溶液は、チタンイソプロポキシド28.3gを100ml無水エタノールで希釈し、2N塩酸2.7mlを100mlの無水エタノール

ルで希釈した溶液を滴下して調製した。得られたTiゾルゲル溶液を堆積基板に塗布し、2000rpmで40秒の条件でスピコートした後、450℃で20分の焼成を行い、緻密な透明半導体層8を形成した。ここで、上記スピコート及び焼成処理は前記所望の膜厚を実現するために10回繰り返し行った。

【0134】更に、その上部に化合物半導体層6としてI-III-VI元素からなるCdTeを電解析出により堆積させた。電解析出に用いた電解質は、硫酸カドミウム八水和物、塩化カドミウム水和物及び酸化テルルの濃度がそれぞれ30mmol/l、15mmol/l、400mmol/lとなるように水に溶解して、硫酸にて水素イオン濃度2.0に調整したものを用いた。白金(Pt)電極を対向電極とし、Ag/AgCl電極を参照電極とし、前記緻密な透明半導体層8を形成した基板を作用電極として、前記参照電極に対して20mV、水溶液中90℃の条件でCdTeを堆積させた。このときのCdTe化合物半導体層6の膜厚は2μmであった。

【0135】最後に化合物半導体層6上に、dcスパッタにて白金を堆積し上部金属電極7を形成し、太陽電池を作製した。作製した太陽電池について、実施例1と同様に評価した。

【0136】(比較例2)実施例5と同様に、図7の透明絶縁基板1上に、透明導電性膜2、下部取り出し金属電極3、バッファ層4、多孔質半導体層5、増感色素9を形成した。

【0137】この多孔質半導体層5が形成された基板と、対向電極として白金11Aの薄層が設けられたITOガラス1とを貼り合わせた後、一部の開口部を残して端面をエポキシ接着剤でシールし、両シート間に電解液を毛細現象を利用してしみ込ませて、非水溶系電解質層10を形成し、太陽電池を作製した。電解液としては、エチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合溶液(体積比で4:1の割合)10ml中に、テトラプロピルアイオダイド1.44gとヨウ素0.076gとを溶解させたものを使用した。作製した太陽電池について、実施例1と同様に評価した。上記実施例1~6及び比較例1~2の評価結果を下記表1に示す。

【0138】

【表1】

	開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm ²)	曲線因子	変換効率 (%)
実施例1	0.70	20.2	0.60	7.50
実施例2	0.65	17.0	0.65	5.40
実施例3	0.65	32.2	0.70	9.90
実施例4	0.64	16.0	0.66	6.76
実施例5	0.65	16.8	0.65	7.09
実施例6	0.70	15.8	0.66	6.98
比較例1	0.60	12.1	0.55	5.02
比較例2	0.63	14.2	0.60	5.37

【0139】表1の結果から、実施例1～6の本発明の太陽電池は、従来の太陽電池（比較例1及び2）に比べ、より特性の向上が認められた。即ち、開放電圧及び曲線因子の向上した理由は、各実施例において、多孔質半導体層と化合物半導体層とにより形成されるpn接合が、比較例1の緻密な透明半導体層と化合物半導体層とにより形成されるpn接合よりも、フェルミ準位差が最適化されたためと考えられる。また、短絡電流の向上した理由は、接合に多孔質を用いているため、有効接合面積が増大したことにより、接合を通過できる電子の絶対量が増大し、化合物半導体層による光吸収で生成したキャリアを有効に取り出すことができるためと考えられる。また、比較例2の太陽電池は、多孔質半導体層を有しているものの、その層上に化合物半導体層を有しておらず、多孔質半導体層上の非水溶系電解質層がイオンパス長による電気抵抗と同等であるため、太陽電池のインピーダンスが実施例と較べ高くなってしまったが、実施例では化合物半導体層を用いることによりインピーダンスを低減させることができた。

【0140】（実施例7）図8の第1の無機半導体層基体31として単結晶TiO₂基板を用い、この単結晶TiO₂基板の表面に有機単分子層32として増感色素層を形成した。この増感色素層は該単結晶TiO₂基板を上記構造式（1）で表すRu錯体のエタノール溶液（濃度10⁻³mol/l）に浸漬し色素吸着処理を行い形成した。該有機単分子層32の上部に第2の無機半導体層33としてI-III-VI元素からなるCuInS₂を電解析出により堆積させた。電解析出に用いる電解質は、硫酸第一銅、硫酸インジウムおよびチオ尿素の濃度がそれぞれ30mmol/l、15mmol/l、125mmol/lとなるように水に溶解し、硫酸にて水素イオン濃度1.8に調整したものをを用いる。対向電極を白金(Pt)、参照電極をAg/AgCl電極、前記有機単分子層32を担持させた単結晶TiO₂基板を作用電極として、前記参照電極に対して-1V、水溶液25℃、注入電荷量3C（クーロン）の条件でCuInS₂を堆積させる。後に、該CuInS₂を堆積した試料*50

*は50℃大気中にて乾燥を行った。

【0141】このときの上記した電解析出により形成した層はXRD（X-ray Diffractometer：X線回折）の測定結果からCuInS₂であり所望の材料が堆積されていることが確認できた。このときの堆積されたCuInS₂の膜厚は2μmである。最後にCuInS₂上に圧着にて仕事関数が極力大きい白金を堆積し上部金属電極（図示せず）を形成する。以上のような工程で本発明の光電変換素子を作製した。

【0142】該工程で作製された図8に示す光電変換素子に光強度1mW/cm²の単色光を特定の波長ごとに照射しながら、該単色光で該素子に発生する電流（光電流）を測定し、その測定結果を図11に示す。この結果から、担持した増感色素と同等の波長感度特性があらわれ、該増感色素単分子層が光に増感により電流が発生していることがわかった。このことは、光で発生した電子正孔それぞれが、前記説明に記した原理に基づいて、該光電変換素子が動作していることがわかった。

【0143】（実施例8）図9の第1の無機半導体層基体41として単結晶TiO₂基板を用い、この単結晶TiO₂基板の上に無機多孔質半導体層42として多孔質TiO₂を0.2μmの厚さに複合ゲル化法により形成する。この多孔質TiO₂層を形成するための複合ゲル化法で用いる溶液は、チタンイソプロポキシド7g、エタノール20ml、水0.4g、硝酸0.55gを室温窒素中で混合し2時間窒素中で放置した後、ポリアクリル酸2.5gを加え加水分解させ（水20g）48時間放置し作製された。多孔質TiO₂層は、単結晶TiO₂基板上に前記した溶液を2000rpm、40秒の条件でスピコート法により塗布し、450℃20分の焼成を行い形成した。このとき、コートおよび焼成は前記所望の膜厚を実現するために2回繰り返した。次に上記構造式（1）で表すRu錯体と適量のポリメチルメタクリレート（PMMA）をメタノール溶液に混合し分散液を多孔質TiO₂層上に作製する。有機物層43は該分散液を2000rpm、40秒の条件でスピコートし、50℃大気中乾燥し作製される。

【0144】該有機物層43の上に第2の無機化合物半

導体44としてI-I I I-V I元素からなるCuInS₂を電解析出により堆積させた。電解析出に用いる電解質は硫酸第一銅、硫酸インジウムおよびチオ尿素の濃度がそれぞれ30mmol/l、15mmol/l、125mmol/lとなるように水に溶解し、硫酸にて水素イオン濃度1.8に調整したものをを用いる。対向電極を白金(Pt)、参照電極をAg/AgCl電極、前記有機物層43と多孔質TiO₂層とを担持させた単結晶TiO₂基板を作用電極として、前記参照電極に対して-1V、水溶液25℃、注入電荷量3C(クーロン)の条件でCuInS₂を堆積させる。後に、CuInS₂を堆積した試料は50℃大気中にて乾燥を行った。このときの上記した電解析出により形成した層は、XRD(X-ray Diffractometer: X線回折)の測定結果からCuInS₂であり所望の材料が堆積されていることが確認できた。該CuInS₂層の膜厚は約2μmである。最後にCuInS₂層上に圧着にて仕事関数が極力大きい白金を堆積し上部金属電極(図示せず)を形成する。

【0145】以上のような工程で本発明の太陽電池を作製した。この太陽電池素子に光強度100mW/cm²の擬似太陽光を照射しながら光電極と対向電極との間に流れる短絡電流(光起電流)を測定した。その結果、変換効率が3.33%であり良好な太陽電池として機能することが明らかになった。

【0146】(実施例9)図10の第1の無機半導体層51として、単結晶TiO₂基板を用い、この単結晶TiO₂基板の上に無機多孔質半導体層52として多孔質TiO₂層を0.2μmの厚さに複合ゲル化法により形成する。この多孔質TiO₂層を形成するための複合ゲルで用いる溶液は、チタンイソプロポキシド7g、エタノール20ml、水0.4g、硝酸0.55gを室温窒素中で混合し2時間窒素中で放置した後、ポリアクリル酸2.5gを加え加水分解させ(水20g)48時間放置し作製された。多孔質TiO₂層は、単結晶TiO₂基板上に前記した溶液を2000rpm、40秒の条件でスピンコート法により塗布し、450℃、20分の焼成を行い形成した。このとき、コートおよび焼成は前記所望の膜厚を実現するために2回繰り返した。有機単分子層53として増感色素層を形成した。この増感色素層は該多孔質TiO₂層を形成した単結晶TiO₂を上記構造式(1)で表すRu錯体のエタノール溶液(濃度10⁻³mol/l)に浸漬し色素吸着処理を行い形成した。

【0147】該有機物層53の上に第2の無機半導体層54としてI-I I I-V I元素からなるCuInS₂を電解析出により堆積させた。電解析出に用いる電解質は、硫*

* 酸第一銅、硫酸インジウムおよびチオ尿素の濃度がそれぞれ30mmol/l、15mmol/l、125mmol/lとなるように水に溶解し、硫酸にて水素イオン濃度1.8に調整したものをを用いる。対向電極を白金(Pt)、参照電極をAg/AgCl電極、前記有機単分子層53と多孔質TiO₂層とを担持させた単結晶TiO₂基板を作用電極として、前記参照電極に対して-1V、水溶液25℃、注入電荷量5C(クーロン)の条件でCuInS₂を堆積させる。後に、CuInS₂を堆積した層は、50℃、大気中にて乾燥を行った。このときの上記した電解析出により形成した層はXRD(X-ray Diffractometer: X線回折)の測定結果からCuInS₂であり所望の材料が堆積されていることが確認できた。該CuInS₂層の膜厚は約2μmである。最後にCuInS₂層上に圧着にて仕事関数が極力大きい白金を堆積し上部金属電極(図示せず)を形成する。また、下部電極としてインジウム金属の融着により形成した。

【0148】以上のような工程で本発明の太陽電池を作製した。該太陽電池素子に光強度100mW/cm²の擬似太陽光を照射しながら光電極と対向電極との間に流れる短絡電流(光起電流)を測定した。その結果、変換効率が4.62%であり良好な太陽電池として機能することが明らかになった。

【0149】(比較例3)実施例9と同様に単結晶TiO₂基板の上に多孔質TiO₂層と増感色素層を形成した。さらに、上記した増感色素層を担持した多孔質TiO₂層を設けた単結晶TiO₂基板の前記多孔質TiO₂層側と、dcスバックにてガラス基板上にPtを担持した対向電極のPt側に、溶媒として塩化メチレンを用い、この塩化メチレン中にホール輸送層となるポリフェリンを5wt%となるように混合したものを、2000rpm、40秒の条件でスピンコートし、ホール輸送層を形成した。両基板のホール輸送層を向かい合わせるように張り合わせ真空処理により、両者を融着させ、ポリフェリノ増感色素/多孔質酸化チタン/単結晶チタン構造を作製した。

【0150】該構造の太陽電池素子に光強度100mW/cm²の擬似太陽光を照射しながら光電極と対向電極との間に流れる短絡電流(光起電流)を測定した。その結果、変換効率は極めて低い値となり太陽電池として機能するが、性能面で本発明の太陽電池より劣っていることがわかった。なお、比較のために、実施例8、実施例9及び比較例3の結果を纏めて表2に示す。

【0151】

【表2】

特性	実施例8	実施例9	比較例3
開放電圧(V)	0.46	0.5	0.13
短絡電圧(mA/cm ²)	12.1	16.8	2.09×10 ⁻⁵
曲線因子	0.8	0.55	0.52
変換効率(%)	3.33	4.62	2.08×10 ⁻⁶

【0152】

【発明の効果】本発明の半導体装置によれば、エネルギー変換効率に優れた太陽電池を提供することができる。また、本発明の半導体装置の製造方法によれば、多孔質半導体層や化合物半導体層の作製に、複合ゲル化法、電解析出、化学浴析出や光化学析出を用いることができ、このため高価な装置を使うことなく、装置規模による作製面積制限を受けず、作製時のコスト低減、省エネルギー化や大面積化を図ることができる太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二つの無機半導体に有機物層あるいは有機単分子層挟持した構造のエネルギーバンド図である。

【図2】電析法の一般的な構成の側面図である

【図3】実施例1～3で作製した太陽電池の概略断面図である。

【図4】実施例4で作製した太陽電池の概略断面図である。

【図5】実施例5～6で作製した太陽電池の概略断面図である。

【図6】比較例1で作製した太陽電池の概略断面図である。

【図7】比較例2で作製した太陽電池の概略断面図である。

【図8】実施例7の光電変換素子断面図である。

【図9】実施例8の太陽電池断面図である。

【図10】実施例9の太陽電池断面図である。

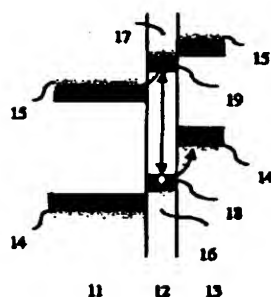
【図11】本発明の半導体装置における実施例7の光電変換素子の光電流スペクトルである。

【符号の説明】

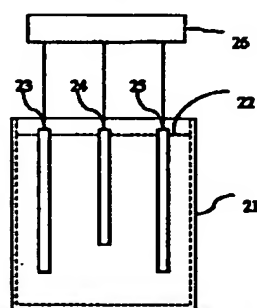
- 1 透明絶縁基板
- 2 透明導電性膜
- 3 下部取り出し金属電極

- 4 バッファ層
- 5 多孔質半導体層
- 6 化合物半導体層
- 7 上部金属電極
- 8 緻密な透明半導体層
- 9 増感色素
- 10 非水溶性電解質層
- 11A 白金
- 11 第一の無機半導体層
- 12 有機物層および有機単分子層
- 13 第二の無機半導体層
- 14 第一の無機半導体層材料の価電子帯
- 15 第一の無機半導体層材料の伝導帯
- 16 有機物層および有機単分子層材料のHOMO
- 17 有機物層および有機単分子層材料のLUMO
- 18 正孔
- 19 電子
- 21 浴槽
- 22 溶液
- 23 基体
- 24 参照電極
- 25 対向電極
- 26 ポテンシオスタット
- 31 第一の無機半導体層基体
- 32 有機単分子層
- 33 第二の無機半導体層
- 41 第一の無機半導体層基体
- 42 無機多孔質半導体層
- 43 有機物層
- 44 第二の無機半導体層
- 51 第一の無機半導体層基体
- 52 無機多孔質半導体層
- 53 有機単分子層
- 54 第二の無機半導体層

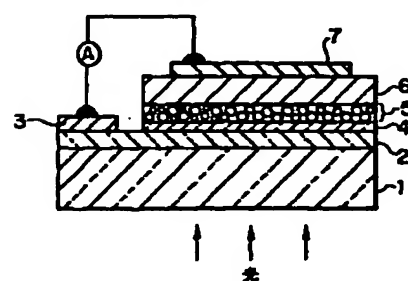
【図1】



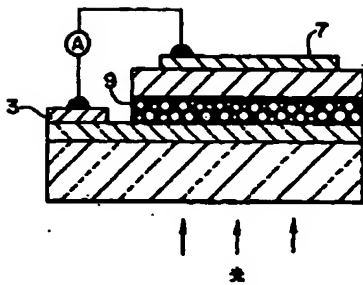
【図2】



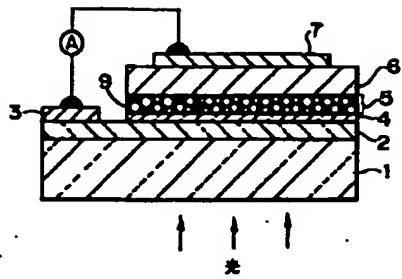
【図3】



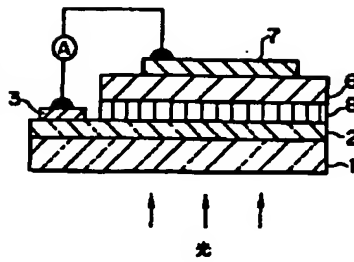
【図4】



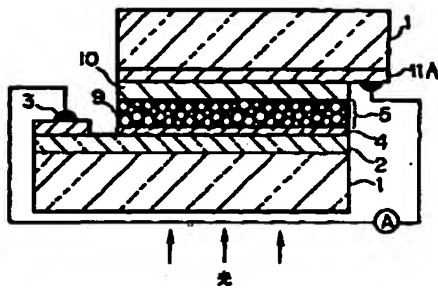
【図5】



【図6】



【図7】



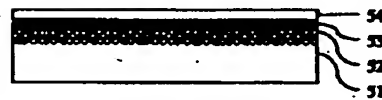
【図8】



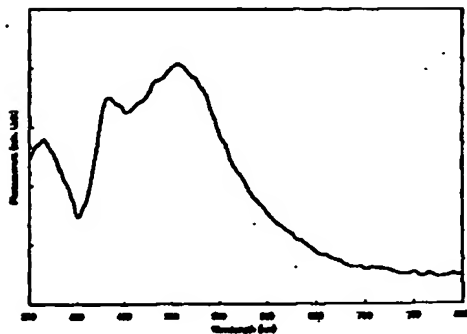
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 高田 北斗
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 佐藤 克洋
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(72)発明者 廣瀬 英一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The semiconductor device characterized by carrying out the laminating of a porosity semiconductor layer and the minerals semi-conductor to order.

[Claim 2] The semiconductor device according to claim 1 with which said porosity semi-conductor layer is characterized by including a metallic oxide.

[Claim 3] The semiconductor device according to claim 1 with which said minerals semi-conductor layer is characterized by including a compound semiconductor.

[Claim 4] The semiconductor device according to claim 1 with which said semiconductor device is characterized by being used as a solar battery.

[Claim 5] The semiconductor device characterized by having an organic layer between said porosity semi-conductor layer and a minerals semi-conductor.

[Claim 6] The semiconductor device according to claim 5 with which said organic layer is characterized by being a monomolecular film.

[Claim 7] The semiconductor device according to claim 5 with which said organic layer is characterized by being sensitizing dye.

[Claim 8] The semiconductor device according to claim 5 with which said inorganic semi-conductor layer is characterized by including a compound semiconductor.

[Claim 9] The semiconductor device according to claim 8 with which said compound semiconductor is characterized by being titanium oxide.

[Claim 10] The semiconductor device according to claim 8 with which said compound semiconductor is characterized by being a copper sulfide indium.

[Claim 11] The semiconductor device according to claim 5 with which said semiconductor device is characterized by being used as a solar battery.

[Claim 12] The semiconductor device characterized by having an organic monomolecular layer between two inorganic semi-conductor layers.

[Claim 13] The semiconductor device according to claim 12 with which said semiconductor device is characterized by being used as a solar battery.

[Claim 14] The manufacture approach of the semiconductor device characterized by immersing the configuration element of an inorganic semi-conductor, or the semi-conductor layer which has an organic layer on a porosity semi-conductor layer or a front face in the solution containing the compound containing that configuration element, and forming an inorganic semi-conductor layer in said porosity semi-conductor layer or organic layer in this solution.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to a suitable semiconductor device to use as a solar battery, and its manufacture approach about a semiconductor device and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The semiconductor device was realized by these inorganic semi-conductor of the oxide semiconductor represented by the compound semiconductor represented by the semi-conductor of the element system represented by silicon (Si) etc., gallium arsenide (GaAs), etc., and the zinc oxide (ZnO) until now. **** for which the structure made into representation as a semiconductor device uses an electron or an electron hole as a majority carrier -- the so-called pn junction component is used. Furthermore, the transistor which used pn junction abundantly is used for many products as a semiconductor device. The organic substance has the advantage which can realize a function which is represented by the sensitizer used for the film of the organic substance photo conductor carried in the copy machine, the printer, etc., and a photograph etc., an organic electroluminescence ingredient, an organic semiconductor, etc. by the molecular design. In recent years, development research, such as pn junction, is performed by the organic semiconductor like an inorganic semi-conductor, and the efforts to commercial production are continued.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in an inorganic semi-conductor, there is a problem which cost not only becomes a large amount, but a very high technique is needed and it applies to simplicity in the manufacture in the case of giving a function as a semiconductor device by Si and GaAs. Furthermore, if the function of equipment is not only limited by the property of the inorganic selected semiconductor material, but the semiconductor device which used only the inorganic semi-conductor is not produced in the form where the structural special feature of an inorganic semiconductor material, for example, matching of a lattice constant etc., was fully taken into consideration, it makes causes, such as degradation of a property. On the other hand, about the ingredient itself and a semiconductor device, the manufacturing cost of the organic substance is low in comparison, and is simple in manufacture of equipment. However, a practical thing cannot be told to electrical characteristics required in order to make it function as a semiconductor device, and the Lord about resistance and mobility on the special feature of the organic substance. Then, an inorganic semi-conductor and the organic substance are combined, and taking advantage of the point that both were excellent in cost, and the simplicity and the property of manufacture, respectively, by giving one side of an inorganic semi-conductor and the organic substance, or both a special feature, the above-mentioned trouble can be solved and it can use as a new component.

[0004] The purpose of this invention is to be made from the above-mentioned viewpoint and offer the semiconductor device excellent in the simplicity on low cost and manufacture, and functionality, and its manufacture approach.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons are adopting a specific ingredient and structure, and found out solving the technical problem of the above-mentioned semiconductor device and its manufacture approach. Namely, semiconductor device of this invention <1> It is the semiconductor device characterized by carrying out the laminating of a porosity semi-conductor layer and the minerals semi-conductor to order.

<2> Said porosity semi-conductor layer is a semiconductor device given in the above <1> characterized by including a metallic oxide.

<3> Said minerals semi-conductor layer is a semiconductor device given in the above <1> characterized by including a compound semiconductor.

<4> Said semiconductor device is a semiconductor device given in the above <1> characterized by being used as a solar battery.

<5> It is the semiconductor device characterized by having an organic layer between said porosity semi-conductor layer and a minerals semi-conductor.

<6> Said organic layer is a semiconductor device given in the above <5> characterized by being a monomolecular film.

<7> Said organic layer is a semiconductor device given in the above <5> characterized by being sensitizing dye.

<8> Said inorganic semi-conductor layer is a semiconductor device given in the above <5> characterized by including a compound semiconductor.

<9> Said compound semiconductor is a semiconductor device given in the above <8> characterized by being titanium oxide.

<10> Said compound semiconductor is a semiconductor device given in the above <8> characterized by being a copper sulfide indium.

<11> Said semiconductor device is a semiconductor device given in the above <5> characterized by being used as a solar battery.

<12> It is the semiconductor device characterized by having an organic monomolecular layer between two inorganic semi-conductor layers.

<13> Said semiconductor device is a semiconductor device given in the above <12> characterized by being used as a solar battery. The manufacture approach of the semiconductor device of this invention

<14> It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by immersing the configuration element of an inorganic semi-conductor, or the semi-conductor layer which has an organic layer on a porosity semi-conductor layer or a front face in the solution containing the compound containing that configuration element, and forming an inorganic semi-conductor layer in said porosity semi-conductor layer or organic layer in this solution.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained with the example of illustration. The semiconductor devices of this invention are the semiconductor device which has an organic layer between the semiconductor device with which the laminating of (1) porosity semi-conductor layer and the minerals semi-conductor is carried out to order, (2) porosity semi-conductor layer, and a minerals semi-conductor, and a semiconductor device which has an organic monomolecular layer between (3) 2 ** inorganic semi-conductor layers. the [so-called element periodic-table /, such as a SHIRINKON (Si) element with which the inorganic semi-conductor in these semiconductor devices is known now,] -- IV group's single elemental semiconductor, gallium arsenide (GaAs), etc. may be the so-called compound semiconductor, and you may have the property of a semi-conductor with the metallic oxide represented by titanium oxide. There may not be a limit of the gestalt of this inorganic semi-conductor, and may be a single crystal, polycrystal and amorphous substances, or these mixed gestalten. Furthermore, in order to improve conductivity, the impurity as a dopant may be contained in this inorganic semi-conductor. A limit has this semiconductor electrode neither about a configuration, structure nor magnitude, and it can be suitably chosen according to the purpose.

[0007] the above-mentioned organic layer in this invention that in which especially itself have functions (for example , luminescence , charge generation , etc. by external stimulus) be say that what is

necessary be just the film which consisted of hydrocarbon compounds, especially an organic monomolecular layer be desirable and an organic monomolecular layer can be suitably choose from well-known organic single molecules in itself that what is necessary be just what can exist by the single molecule of the organic substance and can be support in this semi-conductor layer. Said organic monomolecular layer does not have functions, such as a charge generating ingredient and a fluorescence ingredient, like said organic layer, and it is limited to neither this ingredient nor said function.

[0008] This organic monomolecular-layer ingredient as a charge generating ingredient Metal complexes, such as Ru, Azo pigment, a quinone system pigment, a perylene system pigment, an indigo system pigment, a thioindigo system pigment, A bis-benzimidazole system pigment, phthalocyanine pigment, the Quinacridone system pigment, A quinoline system pigment, a lake system pigment, an azo lake system pigment, an anthraquinone system pigment, An oxazine system pigment, a dioxazine system pigment, a triphenylmethane color system pigment, An AZURENIUMU system color, a SUKUWE allium system color, a pyrylium system color, an organic pigment or colors, such as a triaryl methane system color, xanthene dye, a thiazin system color, and cyanine dye, -- a condensed ring aromatic series system pigment, a perylene system pigment, and azo pigment are still still more desirable in respect of the sensibility, electric stability, and photochemistry-stability over exposure light. Independent or the thing mixed two or more kinds may be used in what was raised here.

[0009] What is the coloring matter addition fluorescence ingredient which added the dopant as a fluorescence ingredient in the laminating structural steel worker fluorochrome of the electronic transportability fluorescence ingredient and hole transportability fluorescence ingredient which make an aluminum complex representation, or a both-sexes transportability fluorescence ingredient, or said fluorochrome, especially added chestnut marine 540, cyanogen methylene pyran system coloring matter, and the Quinacridone derivative is desirable. Of course, this organic monomolecular-layer ingredient was limited to neither a charge generating ingredient nor a fluorescence ingredient. Moreover, the approach of making an organic single molecule sticking to one [this] inorganic semi-conductor can dissolve or distribute the ingredient which makes a suitable solvent constitute an organic single molecule, and can be performed by immersing this inorganic semi-conductor in these solution or dispersion liquid. In addition, the ingredient which makes an organic single molecule constitute is evaporated in a vacuum, and it can carry out also by the approach of making it adsorb in a gaseous phase etc.

[0010] A self-organizing method etc. can be used for the concrete adhesion approach. for example, LB - Langmuir-Blodgett which accumulates an organic monomolecular layer where law developed the molecule which has the end group of a hydrophilic property on the gaseous-phase-liquid phase(water) interface and occupancy area of the developed molecule is made into min -- you may be law (following LB law). In this LB method, in order to make occupancy area of a molecule into min, the end of a gaseous-phase-liquid phase(water) interface decreases the occupancy area of a push molecule using the fixture called the barrier, and a molecule consistency is made high. You may be a chemisorption method by forming an organic monomolecular layer on this inorganic semi-conductor using a condensation reaction with the reaction radical exposed to the front face of one [this] inorganic semi-conductor, for example, a hydroxyl group, and the hydrolysis nature functional group prepared in the end of an admolecule. Since the component and this inorganic semi-conductor of a monomolecular layer react chemically and chemical bonds, such as -Si-O-, -germanium-O-, and -Ti-O-, are formed, a mechanical strength can have the organic monomolecular layer which is strongly [it is large and] excellent in endurance with heat.

[0011] Moreover, since the admolecule which has a thiol group can be used for a change of said hydrolysis nature functional group, the component and this inorganic semi-conductor of an organic monomolecular layer react in this case and the covalent bond by -S- is formed, like admolecules, such as a silane system, a germanium system, and a titanate system, a mechanical strength can be greatly strong with heat, and can also have an organic monomolecular layer excellent in endurance. A silane system compound is suitable in composite ease, reinforcement, and a class especially. Moreover, an organic monomolecular layer is generable also on this inorganic semi-conductor whose front faces, such as a

particle, are not smooth.

[0012] Moreover, as for said organic layer, it is desirable that the above-mentioned organic monomolecular layer has deposited more than dyad, and it is formed by the above-mentioned manufacture approach etc.

[0013] An organic layer can be formed in distributing and applying the functional organic substance, such as said organic fluorescence ingredient as said charge generating ingredients and electroluminescence ingredients, such as sensitizing dye, etc. to the binding resin in an organic solvent. This binding resin Polyvinyl butyral resin, polyvinyl formal resin, Polyvinyl-acetal system resin, such as partial acetalization polyvinyl-acetal resin with which a part of butyral denaturalized by the formal, the aceto acetal, etc., Polyamide system resin, polyester resin, denaturation ether mold polyester resin, Polycarbonate resin, acrylic resin, polyvinyl chloride resin, polyvinylidene chloride resin, Polystyrene resin, polyvinyl acetate resin, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, There are silicone resin, phenol resin, phenoxy resin, melamine resin, benzoguanamine resin, a urea-resin, polyurethane resin, Poly N-vinylcarbazole resin, polyvinyl anthracene resin, a polyvinyl pyrene, etc. A uniform coat is formed by distributed coating liquid being stable over a long period of time, and using the coating liquid by polyvinyl-acetal system resin, a vinyl chloride-vinyl acetate system copolymer, phenoxy resin, and denaturation ether mold polyester resin often distributing a pigment especially in these, and a pigment not condensing, consequently an electrical property is improved, and improvement in the engine performance can be aimed at. However, if it is resin which can form a coat in the usual condition, it will not be limited to these.

[0014] these binding resin is independent -- or two or more kinds can be mixed and it can use. The mixing ratio of a functional organic substance ingredient and binding resin is a deposition ratio, and its range of 5:1-1:2 is desirable. independent [in organic solvents usually used, such as a methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, benzyl alcohol, methyl Cellosolve, ethyl Cellosolve, an acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, a chlorobenzene, methyl acetate, n-butyl acetate, dioxane, a tetrahydrofuran, a methylene chloride, and chloroform,] as a solvent used in case coating liquid is adjusted -- or two or more sorts can be mixed and it can use. 5-micrometer 0.1-2.0 micrometers are preferably suitable for the thickness of an organic layer from 0.01. If it becomes difficult to form the functional organic material film in homogeneity if thinner than 0.01 micrometers and it exceeds 5 micrometers, trouble will be caused at the time of deposition of the 2nd semi-conductor layer.

[0015] Moreover, stabilizers, such as an antioxidant and a quencher, can also be added in an organic layer. As an antioxidant, a phenol system, a sulfur system, the Lynn system, an amine system compound, etc. are raised, for example. As a quencher, bis(dithio benzyl) nickel, di-n-butyl thio carbamic acid nickel, etc. are raised.

[0016] Between an organic layer and this inorganic semi-conductor, an undercoating layer is prepared and the thing of it can be carried out. As binding resin used for an undercoating layer, polyamide resin, vinyl chloride resin, Vinyl acetate resin, phenol resin, polyurethane resin, melamine resin, Benzoguanamine resin, polyimide resin, polyethylene resin, polypropylene resin, Polycarbonate resin, acrylic resin, methacrylic resin, vinylidene chloride resin, Polyvinyl ASETA R resin, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, polyvinyl alcohol resin, Water-soluble polyester resin, a nitrocellulose, casein, gelatin, Polyglutamic acid, starch, starch acetate, amino starch, polyacrylic acid, Well-known ingredients, such as polyacrylamide, a zirconium chelate compound, a titanyl chelate compound, a titanyl alkoxide compound, an organic titanyl compound, and a silane coupling agent, can be used. moreover, these ingredients are independent -- or two sorts can be mixed and it can be [can have and]. Furthermore, particles, such as titanium oxide, an aluminum oxide, oxidization silicon, a zirconium dioxide, barium titanate, and silicone resin, are also mixable. The method of applying at the time of forming an under-coating layer can be with the usual approaches, such as a blade coating method, a wire bar coating method, a spray coating method, a dip coating method, a bead coating method, the air-knife-coating method, and the curtain coating method. 0.01-10-micrometer 0.05-2 micrometers are preferably suitable for the thickness of an under-coating layer.

[0017] Moreover, especially a limit may not have the gestalt of a porosity semi-conductor, for example,

it may be the floc of a particle, and may be the groove which can be formed by etching. By this porosity-ization, it becomes large and a property can improve greatly a plane-of-composition product with an organic layer from the semiconductor device of the former [charge separation / which is performed near the interface].

[0018] The inorganic semi-conductor (11 and 13) of drawing 1 and the energy band of an organic layer 12 are shown, and the principle of operation of (2) of the above-mentioned invention and the semiconductor device of (3) is explained. For example To this organic layer 12 or this organic monomolecular layer 12, by the stimulus from the outside When using an electron 18 and an ingredient which is generated in the pair of an electron hole 19 The inorganic semi-conductor 11 in which one side of this inorganic semi-conductor layer has the conduction level 15 lower than the LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) energy level 17 of this organic layer 12 or the organic monomolecular layer 12 With consisting of these inorganic semi-conductors 13 in which another side has the valence-electron level 14 higher than the HOMO (Highest occupied molecular orbital) energy level 16 of this organic layer 12 or the organic monomolecular layer 12, a photodiode function What it has is realizable. Moreover, when this organic layer emits light by the electronic hole injection, or when this organic single molecule ingredient is an ingredient which emits light by the electronic hole injection, also giving the function of light emitting diode can also be realized. Unlike an inorganic material, by materials designs, such as a color which emits light, since it is simpler than an inorganic material design, this organic layer or this organic single molecule ingredient can give various properties to the semiconductor device of this invention. Moreover, in the above-mentioned explanation, if the energy-design is carried out so that electron-hole separation or association of an electron hole may be performed in an organic layer or this organic monomolecular layer, it is not the limitation of the above-mentioned explanation.

[0019] The semiconductor device of this invention can be manufactured by depositing on an organic layer or an organic substance monomolecular layer in the solution with which at least one side of said inorganic semi-conductor layer contains the configuration element of this inorganic semi-conductor, or the compound of the element. A semiconductor device with a desired function can be realized without not needing the processing in the indispensable elevated temperature at the time of inorganic semi-conductor formation for this inorganic semi-conductor in the inside of this solution by deposition of a up to [this organic layer or this organic monomolecular layer], but collapsing this organic layer or this organic monomolecular layer with heat.

[0020] This inorganic semi-conductor layer can be made to form in deposition of the inorganic semi-conductor layer to an organic organic substance [of the semiconductor device of this invention], and monomolecular-layer top with the solution grown method using the solution with which at least one side of this inorganic semi-conductor contains the configuration element of this inorganic semi-conductor, or the compound of the element. Although deposition means the deposition in an electrodeposition process, the chemistry bath depositing method, etc. which are a well-known technique on an organic layer or an organic monomolecular layer in the solution containing the configuration element of this inorganic semi-conductor, or the compound of the element, as long as it does not carry out high temperature processing of said above-mentioned explanation in the solution containing the configuration element of this inorganic semi-conductor, or the compound of the element but can build this inorganic semi-conductor layer, you may be deposition of what kind of approach. It is good that a solution grown method is an electrodeposition process preferably.

[0021] This electrodeposition process carries out this inorganic semi-conductor deposition by being immersed and energizing the electrode which countered the base which deposits a desired inorganic semi-conductor on the solution which contains the configuration element of this inorganic semi-conductor, or the compound of the element at least, and which can be energized, and this base between this base and this electrode in this solution.

[0022] It faces performing an electrolytic deposition method general to drawing 2 , and a required configuration is shown. The solution 22 containing the configuration element of the inorganic semi-conductor of a request in an organ bath 21 or the compound of the element is filled. In a water solution, of course, a solution 22 will not be restricted, if it is the solvent with which the configuration element of

this inorganic semi-conductor or the compound of the element melts. there is no solution 22 -- the base 23, the reference electrode 24, and counterelectrode 25 which it is [counterelectrode] alike and make a desired inorganic semi-conductor support are immersed, a base 23, a counterelectrode 25, and a counterelectrode 25 are connected to a potentiostat 26, forward potential is impressed to negative potential and a counterelectrode 25, and reference potential is impressed to a reference electrode 24 at a base 23. A base 23 makes an organic monomolecular layer support on the porosity semi-conductor layer in this invention, the thing which made the organic monomolecular layer support on an inorganic semi-conductor, the thing which made the organic layer support on a porosity semi-conductor, or a porosity inorganic semi-conductor. Reference potential is the potential for holding uniformly to the potential which targets potential of a base 23, and S C E (Saturated Calomel electrode; saturation calomel electrode) or a silver-silver chloride electrode is used as criteria. A reference electrode 24 is used in order to change a base 23 to desired potential. When an electrochemical reaction advances on a base 23, potential may change near base 23 front face. A potentiostat 26 is changed to the potential of the request of the potential of a base 23 to the potential to a reference electrode 24, in order to control the above-mentioned potential change. Moreover, since an electrochemical reaction advances during energization with a solution, a potentiostat 26 can carry out that the current on which resistance of this solution changes and flows changes for this current to regularity by armature-voltage control. The anode process currently described by the above-mentioned explanation is the most suitable.

[0023] Furthermore, the semiconductor device of this invention is effective as a solar battery. This invention relates to the above-mentioned solar battery characterized by an organic layer or an organic monomolecular layer being the organic substance ***** sensitizing dye organic substance which generates an electron or an electron hole by extraneous light exposure in said solar battery. This sensitizing dye can be suitably chosen from well-known coloring matter in itself that what is necessary is just what shows a photosensitization operation. this -- sensitizing dye -- ***** -- for example -- rhodamine B -- a rose bengal -- eosine -- four - carboxy -- two -- ' -- four -- ' -- five -- ' -- seven -- ' - tetraiodofluorescein -- erythrosine -- etc. -- a xanthene dye -- the kino -- cyanine -- KURIPUTO -- cyanine -- etc. -- cyanine -- a system -- coloring matter -- phenosafranine -- thiosin -- a methylene blue -- etc. -- basic dye -- chlorophyll -- zinc -- a porphyrin -- MAKUNESHIUMU -- a porphyrin -- etc. -- a porphyrin -- a system -- a compound -- in addition -- azo dye -- a phthalocyanine -- a compound -- Ru -- tris -- a bipyridyl -- etc. etc. -- a complex compound -- anthraquinone -- a system -- coloring matter -- polycyclic -- a quinone -- a system -- coloring matter -- etc. etc. -- raising -- having -- .

[0024] In said solar battery, it is invention about the above-mentioned solar battery characterized by at least one side of an inorganic semi-conductor layer being a metallic oxide. This metallic oxide is ZnO (zinc oxide), SnO₂ (tin oxide), In₂O₃ (indium oxide), and SnO₂-In₂O₃ (solid solution of tin oxide and indium oxide.). abbreviated names ITO, TiO₂ (titanium oxide), ZnO (zinc oxide), and Nb₂ -- it is desirable to consist of at least one, such as O₅ (niobium oxide) and SrTiO₃ (strontium titanate). Among this, it is more suitable that a metallic oxide is titanium oxide. In order to control carrier concentration etc., the above-mentioned ingredient into which an impurity's introducing and a presentation ratio were changed can also be used.

[0025] Furthermore, in said solar battery, it is invention about the above-mentioned solar battery characterized by at least one side of an inorganic semi-conductor layer being a compound semiconductor. As for this compound semiconductor, it is desirable to consist of Ib, IIb, and a VIb group element. For example, the compound semiconductor which consists of Ib, IIb, and a VIb group element CuGaS₂ (copper sulfide gallium), CuGaSe₂ (selenium-ized copper gallium), CuGaTe₂ (tellurium-ized copper gallium) and CuInS₂ (copper sulfide indium), CuInSe₂ (selenium-ized copper indium) and CuInTe₂ (tellurium-ized copper indium), It is desirable that it is the mixed solid solution of the compound chosen from at least one compound semiconductor chosen from AgInS₂ (silver sulfide indium), AgInSe₂ (silver selenide indium), AgInTe₂ (tellurium-ized silver indium), etc. or the above-mentioned compound group.

[0026] Moreover, in order to perform control of carrier concentration etc., the above-mentioned ingredient into which an impurity's introducing and a presentation ratio were changed can also be used.

However, this invention is not limited to the above-mentioned compound semiconductor. Said compound semiconductor is more desirable than it is a mixed-crystal system compound semiconductor by CuInS_2 , CuInSe_2 , CuGaSe(s)_2 , or those combination. It is known as the so-called KARUKO pyrite mold structure compound semiconductor, the conduction type of p mold tends to take the above-mentioned compound semiconductor group, and since the light absorption in a visible term field is large also in a compound semiconductor, it can carry out many carrier generating rather than it is based on optical pumping.

[0027] Moreover, the compound semiconductor which consists of IIb and a VIb group element may be at least one compound semiconductor chosen from ZnSe (zinc selenide), ZnTe (zinc telluride), and CdTe (cadmium telluride). Preferably, it is the compound semiconductor of the mixed-crystal system by CdTe , ZnTe(s) , or those combination. Moreover, in order to perform control of carrier concentration etc., an impurity can introduce and the above-mentioned ingredient which carried out the presentation gap can also be used. However, this invention is not limited to the above-mentioned compound semiconductor. Said compound semiconductor is carried out as the so-called II-VI group compound semiconductor, and has the **** wurtzite mold crystal structure, and since electron transition is a direct mold, there are few losses of the electron transition by optical pumping. Moreover, said compound semiconductor can control carrier concentration by installation of an impurity etc. that it is easy to use a conduction type as both sexes or p mold. Furthermore, this compound semiconductor may be a certain compound which consists of Ib and a VIb group element. For example, the compound semiconductor which consists of Ib and a VIb group element is good in ***** which are Cu_2S (copper sulfide) and Cu_2Se (selenium-ized copper). Moreover, in order to perform control of carrier concentration etc., an impurity can introduce and the above-mentioned ingredient which carried out the presentation gap can also be used. However, this invention is not limited to the above-mentioned compound semiconductor. A conduction type turns into p mold with stoichiometric composition, and the above-mentioned compound semiconductor is easy to produce. However, the electron hole by which induction was carried out in said sensitizing dye by the exposure of not only the compound semiconductor that consists of elements in the periodic table raised above but sunlight should just move to a counter electrode contrary to this oxide light semiconductor electrode.

[0028] Moreover, in the solar battery of said this invention, the dynamic range of absorption can be opened by using not only the absorption of light by said sensitizing dye but the compound semiconductor which is an ingredient with a large light absorption multiplier as said semi-conductor layer. By the above, this solar battery can aim at improvement in conversion efficiency. Moreover, reduction of the cost concerning manufacture of this solar battery is realizable by the electrolytic deposition method.

- [0029] Moreover, the light of a visible region points out the light of the range whose wavelength is about 350-950nm to below, and this is equivalent to about 3.5-1.0eV energy.

[0030] The fundamental configuration of the solar battery of [solar-battery] this invention has the transparent conductive film on a transparent insulating substrate, has the transparent porosity semiconductor layer which penetrates the light of a visible region on it, and has further the compound semiconductor layer which is a layer which absorbs light at a it top. As for the solar battery of this invention, it is desirable to have the buffer layer (precise layer) which consists of same ingredients as a porosity semi-conductor layer between the transparent conductive film and a porosity semi-conductor layer. Moreover, as for the solar battery of this invention, it is desirable that a porosity semi-conductor layer has sensitizing dye.

[0031] Drawing 3 is the sectional view showing the configuration of 1 operation gestalt of the solar battery of this invention. The transparent conductive film 2 is formed on the transparence insulating substrates 1, such as a glass substrate, on it, the laminating of a buffer layer 4, the porosity semi-conductor layer 5, and the compound semiconductor layer 6 is carried out to order, and they consist of these operation gestalten. This solar battery is a super straight-way type, and incidence of the sunlight is carried out from the lower part by the side of a substrate 1 (i.e., the inside of drawing 3).

[0032] It connects with the transparent conductive film 2 as a lower electrode, the lower ejection metal

electrode 3 is formed, and the up metal electrode 7 is formed on the compound semiconductor layer 6 as an up electrode. Although there may be both an n mold and a p mold about the conduction type of the porosity semi-conductor layer 5, in order to perform incidence of light from a porosity semi-conductor layer side and to use it as a window layer, it is desirable from the point of light transmission nature that it is n mold. Moreover, although p mold also exists in an oxide semiconductor, manufacture is difficult and the n mold is more desirable from the point of manufacturability. Since the absorption of light of the compound semiconductor itself is good, the compound semiconductor layer 6 is used as a light absorption layer. Therefore, since the life of the hole where the direction which used the p type semiconductor is generated after an electron excites by light is comparatively long, a short-circuit current can be enlarged and it is suitable to the electronic excitation by light.

[0033] In this configuration, although the compound semiconductor layer 6 functions as a light absorption layer, the generation of carriers by optical pumping mainly happens by the junction interface. That is, the porosity semi-conductor layer 5 is formed from the transparent quality of the material to the light, and functions as a window layer, and a carrier mainly generates it in the junction interface of n mold porosity semi-conductor layer 5 and p mold compound semiconductor layer 6. Here, in this operation gestalt, the porosity semi-conductor layer 5 has the vesicular structure which consists of much micropores. At this time, by forming a compound semiconductor also into such micropores at the time of formation of the compound semiconductor layer 6, the area of the junction interface of the porosity semi-conductor layer 5 and the compound semiconductor layer 6 increases, and a carrier incidence rate and the energy conversion efficiency by it improve greatly.

[0034] Moreover, it increases also about the effectiveness of dispersion of the light produced with the vesicular structure of such a porosity semi-conductor layer 5 in case light carries out incidence to the compound semiconductor layer 6, and the use effectiveness of the light improves by this compared with what has the flat incidence side front face of the compound semiconductor layer 6.

[0035] Furthermore, by adopting this structure, while being able to take out more carriers by which optical pumping was carried out as a photocurrent because a carrier disappearance rate falls, it becomes possible to raise the optical confinement effectiveness, and the energy conversion efficiency of a solar battery improves also according to such effectiveness.

[0036] Moreover, in the operation gestalt shown in drawing 3, the buffer layer 4 is further formed between the transparent conductive film 2 and the porosity semi-conductor layer 5. This buffer layer 4 is formed by precise structure, i.e., the structure which is not a vesicular structure, using the transparent quality of the material to the same light as the porosity semi-conductor layer 5. By forming such a buffer layer 4, the leakage current of the carrier generated in the compound semiconductor layer 6 can be prevented, and decline in the effectiveness of a solar battery can be controlled. However, what is necessary is not to be necessarily required about this buffer layer 4, and just to form in especially the value of the leakage current posing a problem greatly etc.

[0037] Drawing 5 is the sectional view showing the configuration of other operation gestalten of the solar battery of this invention. Sensitizing dye 9 is sticking to the front face of the porosity semi-conductor which constitutes the porosity semi-conductor layer 5 with this operation gestalt. As for sensitizing dye, it is effective to be used in order to aim at spectrum matching with sunlight, to make sensitizing dye adsorb, and to carry out spectral sensitization to the absorption property of a porosity semi-conductor layer. When light sensitizing dye is used also especially in sensitizing dye at this time, since sunlight is absorbed effectively and high photoelectromotive force is generated, it is desirable.

[0038] (Transparent conductive film) As an ingredient of the transparent conductive film deposited on a transparence insulating substrate in the solar battery of this invention, they are ZnO (zinc oxide), SnO₂ (tin oxide), In₂O₃ (indium oxide), and SnO₂-In₂O₃ (solid solution of tin oxide and indium oxide.). It is desirable to consist of at least one of abbreviated names ITO. Moreover, the above-mentioned transparent conductive film ingredient may also contain the impurity for making it low resistance.

[0039] In order for the solar battery of this invention to carry out incidence of the light from a transparence insulating substrate, also in low resistance, it is needed that permeability is large in the visible region of light, but since the transparent conductive film mentioned the account of a top has the

absorption end of 350nm of light wave length, the light incidence to said compound semiconductor layer used as a light absorption layer of it becomes possible.

[0040] (Porosity semi-conductor layer)

- Porosity semi-conductor - Although said porosity semi-conductor layer consists of porosity semi-conductors, as for this porosity semi-conductor, consisting of a metallic oxide is desirable at the point which can enlarge whenever [permeability / of light /, and porosity]. As said metallic oxide, it is desirable that it is at least one of TiO₂ (titanium oxide), ZnO (zinc oxide), and the Nb(s) 2O₅ (niobium oxide), and using as an n mold oxide semiconductor is desirable. It is desirable at the point that that it is titanium oxide can enlarge whenever [porosity] in this invention especially. Moreover, in order to control carrier concentration etc., the above-mentioned ingredient which changed introducing an impurity and a presentation ratio can also be used.

[0041] Although this porosity semi-conductor needs a thing transparent like said transparent conductive film, compared with CdS usually used as a window layer in the solar battery by the thin film compound semiconductor, the above-mentioned porosity semi-conductor has a band gap as large as 3eV or more, and there is almost no carrier generating by optical pumping in a visible region, and it is desirable as a window layer. Moreover, as compared with CdS, control of surface formation is easy and porosity-izing is also easy control.

[0042] In addition, although the same semiconductor material as a porosity semi-conductor layer is used also about a buffer layer, there is no porosity-ized limping gait crack.

[0043] The manufacture approach of the solar battery of this invention is explained below to [the manufacture approach of a solar battery]. The covering film (porosity semi-conductor layer) of said porosity semiconductor material can be made to deposit by well-known approaches, such as a metal anode oxidation method, a cathode deposition method, screen printing, a sol gel process, the oxidizing [thermally] method, a vacuum deposition method, dc and rf sputter, a chemical-vapor-deposition method, an organic metal chemical-vapor-deposition method, the molecular-beam depositing method, and the laser ablation method. Moreover, the covering film of said porosity semiconductor material may be produced combining the above-mentioned deposition approach. The semiconductor electrode production approach given in JP,11-144772,A which is an especially well-known technique is more desirable as the production approach of the covering film of said porosity semiconductor material.

[0044] The covering film (compound semiconductor layer) of said compound semiconductor ingredient can be made to deposit by well-known approaches, such as a metal anode oxidation method, a cathode deposition method, screen printing, a sol gel process, a vacuum deposition method, dc and rf sputter, a chemical-vapor-deposition method, an organic metal chemical-vapor-deposition method, the molecular-beam depositing method, and the laser ablation method. Moreover, the covering film of said compound semiconductor ingredient may be produced combining the above-mentioned deposition approach. They are a cathode deposition method or screen printing more preferably.

[0045] (The formation approach of a porosity semi-conductor layer) In the solution containing the compound which has one or more sorts of functional groups which interact with a metallic-oxide precursor and this metallic-oxide precursor as one approach of forming the porosity semi-conductor layer in the solar battery of this invention The 1st process which obtains the distributed sol of the colloid which said metallic-oxide precursor is made to react, generates compound gel, and consists of a metallic-oxide particle, This sol is applied to a base material, this is dried or calcinated, and an approach including the 2nd process which forms the porosity semi-conductor layer which has micropore on the transparent conductive film on said transparency insulating substrate is mentioned (it may be called the "compound gelling method" below).

[0046] At said 1st process, since the formation reaction of a metallic-oxide particle advances in the gel by which diffusion was regulated, neither formation of a big and rough grain nor sedimentation of a particle takes place, but the colloidal dispersion sol solution which the particle with a small particle size distributed to homogeneity can be obtained. In the so-called sol gel process, in the case of for example, a metal alkoxide, a metallic-oxide precursor comrade hydrolyzes and gels by carrying out a dehydration condensation reaction, but the network of chemical firm three-dimension association of -M-O-M- (here,

M is a metallic element and O is an oxygen element.) is formed in this case, and it cannot be made to solate again, and once it gels, processing by means, such as spreading, cannot be performed. On the other hand, by the approach of making a metallic-oxide precursor reacting and obtaining compound gel in the solution containing the compound which interacts with said metallic-oxide precursor and this metallic-oxide precursor, it can be made to solate again by using the property of the interaction of the compound which interacts with a metallic-oxide precursor, and it becomes possible to give the outstanding workability.

[0047] Here, as said metallic-oxide precursor, metallic compounds, such as a meltable metal halogenide, a metal complex compound, a metal alkoxide, metal carboxylate, or a chelate compound, etc. are mentioned to the solvent to be used. As a concrete compound, for example TiCl_4 (titanium tetrachloride), ZnCl_2 (zinc chloride), Metal halogenides, such as WCl_6 (tungsten hexachloride), SnCl_2 (stannous chloride), and SrCl_2 (strontium chloride), A nitrate and general formula $\text{M}(\text{OR})_n$ (here, M is [an alkyl group and n of a metallic element and R] the oxidation numbers of a metallic element.), such as $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ (nitric-acid titanium), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (zinc nitrate), and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (strontium nitrate) The metal alkoxide expressed is mentioned.

[0048] As said metal alkoxide, zinc JIETOKISHIDO, tungsten hexa ethoxide, vanadyl ethoxide, tin tetra-isopropoxide, strontium diisopropoxide, etc. are mentioned, for example.

[0049] Here, use of the double alkoxide which contains the metal of the component in formation of compound metal oxide layers, such as strontium titanate, in a molecule at two sorts or variety coincidence is also possible. For example, when forming the metal oxide layer of titanium oxide, as a metal alkoxide, titanium tetra-isopropoxide, titanium tetra-normal propoxide, titanium tetra-ethoxide, titanium tetra-normal butoxide, titanium tetra-isobutoxide, titanium tetra-tertiary butoxide, etc. can use it preferably, for example.

[0050] Moreover, a carboxyl group, the amino group, hydroxyl, etc. are mentioned as a functional group which interacts with said metallic-oxide precursor. Moreover, as a functional group which interacts with a metallic-oxide precursor, it may have one or more sorts of said functional group like amic-acid structure. Moreover, the compound which has one or more sorts of functional groups which interact with said metallic-oxide precursor is a compound which has a carboxyl group, the amino group, hydroxyl, and one or more sorts of functional groups chosen from amino acid structure. It is a high molecular compound especially preferably. As an example of such a low molecular weight compound, dicarboxylic acid, diamine, diol, a diamide acid, etc. are mentioned.

[0051] Moreover, the high molecular compound which has a carboxyl group, the amino group, hydroxyl, and one or more sorts of functional groups chosen from amic-acid structure into a principal chain, a side chain, or a bridge formation part as an example of a high molecular compound is mentioned. Especially as principal chain structure of said high molecular compound, although not limited, what has the structure of arbitration, such as these copolymers structures, such as polyethylene system structure, polystyrene system structure, polyacrylate system structure, polymethacrylate system structure, polycarbonate system structure, polyester system structure, cellulose system structure, silicone structure, vinyl system polymer structure, polyamide system structure, polyamidoimide system structure, polyurethane system structure, and poly urea system structure, is mentioned.

[0052] Moreover, as a high molecular compound which has said carboxyl group, the amino group, hydroxyl, and one or more sorts of functional groups chosen from amic-acid structure into a principal chain, a side chain, or a bridge formation part, especially use of a metallic-oxide precursor and the polyacrylic acid which has a carboxyl group in a side chain from a viewpoint that the gestalt of an interaction is suitable is desirable. Furthermore, the high molecular compound which has one or more sorts of functional groups which interact with said metallic-oxide precursor may be the copolymer of the high molecular compound which has the functional group which interacts, and the high molecular compound which has said same principal chain structure where it does not have a carboxyl group, the amino group, hydroxyl, and amic-acid structure. According to the purpose, mixed stock with the high molecular compound which has said same principal chain structure where it does not have two or more sorts of mixed stock or a carboxyl group, the amino group, hydroxyl, and amic-acid structure may be

used for the high molecular compound which has one or more sorts of functional groups which interact with said metallic-oxide precursor. As for the average degree of polymerization of the high molecular compound which has one or more sorts of functional groups which interact with said metallic-oxide precursor, 100 to about 10 million are desirable, and 5000-250000 are more desirable.

[0053] It can use, if metallic-oxide precursors, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, and a formamide, dimethylformamide, dioxane, benzene, are dissolved and a metallic-oxide precursor does not react as a solvent.

[0054] Hereafter, the formation approach of a porosity semi-conductor layer is explained in detail by making into an example the case where a metal alkoxide is used as a metallic-oxide precursor.

[0055] Said metal alkoxide is first added to said solvent (for example, organic solvents, such as alcohols). Furthermore, acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, or an acetic acid, are added as water required to hydrolyze said metal alkoxide partially and a catalyst. The amount of the water added here and acids can be suitably chosen according to extent of the hydrolysis nature of said metal alkoxide to be used. Next, it heats under a desiccation nitrogen air current at room temperature - 150 degree C (preferably room temperature - 100 degrees C), stirring said mixed solution obtained (or reflux). Also with said reflux temperature and time amount, **** selection can be made according to the hydrolysis nature of said metallic-oxide precursor to be used. Said metal alkoxide will hydrolyze partially as a result of said reflux. That is, since the amount of said water contained in said mixed solution is extent small quantity which is not enough to fully hydrolyze the alkoxyl group of said metal alkoxide, in said metal alkoxide expressed with general formula $M(OR)_n$, it did not hydrolyze but all the -OR radical will hydrolyze partially as a result. A polycondensation reaction does not advance in said metal alkoxide in this condition of having hydrolyzed partially. For this reason, even if the chain of -M-O-M- is formed between said metal alkoxides, said metal alkoxide will be in an oligomer condition. The mixed solution after said reflux containing said metal alkoxide in this oligomer condition is transparent and colorless, and does not almost have the rise of viscosity, either.

[0056] Next, the temperature of the mixed solution after said reflux is lowered to a room temperature, and the high molecular compound (preferably polyacrylic acid) which has one or more sorts of functional groups chosen as this mixed solution from a carboxyl group, the amino group, a hydroxy group, and amino acid structure is added. In this case, originally said high molecular compound which is hard to dissolve in organic solvents, such as alcohols, dissolves in this mixed solution easily, and a transparence sol is obtained. The carboxyl group and said metal alkoxide of said high molecular compound join together by the salt formation reaction, and this is considered to be because for a macromolecule complex-like compound to be formed. This transparence sol is usually a transparent and colorless homogeneity solution.

[0057] this transparence sol -- further -- the water of an excessive amount -- in addition, room temperature - by holding to about room temperature -100 degree C preferably, and making 150 degrees C of reactions continue further, this transparence sol gels from several minutes in about 1 hour, and the compound gel which has the letter structure of bridge formation of said high molecular compound and said metal alkoxide is formed.

[0058] If the compound gel obtained is further held for 5 to 50 hours about (usually about 80 degrees C) room temperature -90 degree C and a reaction is made to continue, this compound gel will be dissolved again and a translucent metallic-oxide particle colloidal dispersion sol will be obtained. This is because the salt structure by said high molecular compound and said metal alkoxide decomposes and it changes to a metallic-oxide particle, carboxylate, etc. while a polycondensation reaction advances by the hydrolysis reaction of said metal alkoxide.

[0059] The metallic-oxide film with micropore is formed by drying or calcinating after applying the translucent metallic-oxide particle colloidal dispersion sol obtained by the above to the transparent conductive film deposited on the transparence insulating substrate.

[0060] A DIP coating method, a spin coating method, the wire bar method, and a spray coating method are mentioned to especially the concrete target that can perform said applying method by the well-known approach [be / no limitation]. Moreover, to desiccation, the desiccation and freeze-drying which

are performed using ovens, such as an air dried and oven, are possible. Moreover, the approach of evaporating a solvent using devices, such as a rotary evaporator, may be used. In this case, **** selection can be made [for the purpose of the temperature of desiccation, time amount, etc.].

[0061] Moreover, having dried said metallic-oxide particle colloidal dispersion sol (removal of the liquid component containing said solvent) may be unable to remove said high molecular compound or its resultant with drying temperature. In this case, calcinating is desirable, in order to remove these further and to consider as a pure metallic oxide. Said baking can be performed using a furnace etc., and although it changes with classes of high molecular compound which has said functional group used as temperature of baking, generally the temperature of about 400 degrees C or more is adopted.

[0062] By said baking, an organic macromolecule component pyrolyzes and disappears at the same time crystallization of a metallic-oxide particle and sintering of a metallic-oxide particle take place. A porosity semi-conductor layer is obtained by said desiccation or said baking.

[0063] In formation of said porosity semi-conductor layer, since the formation reaction of a metallic-oxide particle advances in the compound gel by which diffusion was regulated, neither formation of a big and rough particle nor the condensation by sedimentation of a particle takes place, but the metallic-oxide particle colloidal dispersion sol which the ultrafine particle with a small particle size distributed to homogeneity can be obtained. Moreover, when said metallic-oxide precursor is an alkoxide, it lets the process of a hydrolysis reaction and a dehydration polycondensation reaction pass, and separates into the high-molecular-compound phase and metallic-oxide network phase in which what was a molecule complex-like homogeneity phase has the functional group which interacts, and microfacies isolation construction is formed. in this way, the metal oxide layer which has two or more sorts of micropores of the macropore formed between each particles and the macropore formed in the particle condensation interphase is obtained -- things -- **

[0064] About the volume ratio of the magnitude of the metallic-oxide particle of said metal oxide layer, the period of metallic-oxide particle condensation structure, a metallic-oxide particle condensation phase, and an opening phase For example, the addition of the compound which has one or more sorts of functional groups which interact with a metallic-oxide precursor to said metallic-oxide precursor, It is controllable by the rate to said whole mixed solution of the formed element which set the compound which has one or more sorts of functional groups which interact with said metallic-oxide precursor and metallic-oxide precursor to desired extent.

[0065] Namely, if the addition of the compound which has a metallic-oxide precursor and one or more sorts of functional groups to calcinate is increased If the rate to said whole mixed solution of the formed element which set the compound which has one or more sorts of functional groups which interact with the increase of a volume ratio, said metal section oxide precursor, and metallic-oxide precursor of the opening phase in the metal oxide layer obtained is reduced Although the period of the metallic-oxide particle condensation structure acquired becomes small and the consistency of an opening phase increases, the magnitude of the metallic-oxide particle itself becomes large.

[0066] The additions of the compound which has one or more sorts of functional groups which interact with a metallic-oxide precursor to said metallic-oxide precursor differ according to the rate to said whole mixed solution of said formed element, and are selectable suitably, and generally 0.1-1 are desirable at a weight ratio, and also 0.2-0.8 are desirable. If a precise metal oxide layer with little macropore will become easy to be made if the addition of the compound which has one or more sorts of functional groups which interact with a metallic-oxide precursor which carries out a metallic-oxide precursor pair is lowered, and it is less than 0.1 in said weight ratio, since the big three-dimension network of -M-O-M- will be formed, compound gel may not remelt. Moreover, if an addition is raised conversely and 1 is exceeded, a comparatively big opening will be generated and it will be easy to become a transparent metal oxide layer.

[0067] Although it is selectable suitably since it differs according to the addition of the compound which has one or more sorts of functional groups which interact with said metallic-oxide precursor and metallic-oxide precursor as a rate to said whole mixed solution of said formed element, 1 - 10wt% of generally it is desirable, and 2 - 5wt% is more desirable. If advance of a compound gelation reaction will

be slow, a metallic-oxide particle will be formed in the state of a fluid high transparency sol, if said rate is less than [1wt%], a big and rough particle will be formed and 10wt% is exceeded on the other hand, compound gel with it may not be obtained. [the quick advance to compound gel from a transparency sol and] [uniform]

[0068] Below, the case where titanium tetra-isopropoxide is used as a metal alkoxide is made into an example, and the formation approach of a porosity semi-conductor layer is explained in more detail.

[0069] First, titanium tetra-isopropoxide is added to alcohol and a mixed solution is prepared. under the present circumstances -- although water and the acid as a catalyst are added by alcohol -- this water -- titanium tetra-isopropoxide -- receiving -- a 0.1 time mol - equimolar grade and this acid -- titanium tetra-isopropoxide -- receiving -- about a 0.05 time mol -0.5 time mol -- adding, respectively is desirable. It flows back under a desiccation nitrogen air current, stirring the mixed solution obtained at room temperature -80 degree C. Reflux temperature here and time amount have 30 minutes - about 3 desirable hours at 80 degrees C. A transparent mixed solution is obtained as a result of this reflux.

[0070] In this mixed solution, titanium tetra-isopropoxide has hydrolyzed partially and is in an oligomer condition. The temperature of this mixed solution is lowered to a room temperature, and polyacrylic acid is added. Originally the polyacrylic acid which cannot melt into alcohol easily dissolves in this mixed solution easily, and a colorless transparency sol is obtained. This is because the carboxylic acid and titanium tetra-isopropoxide of polyacrylic acid join together by the salt formation reaction and the macromolecule complex-like compound is formed. If the water of an excessive amount is further added to this transparency sol and it holds at room temperature -80 degree C, this transparency sol will gel in for [several minutes] - about 1 hour, and compound gelation of the structure of cross linkage which contains polyacrylic acid and titanium tetra-isopropoxide at least is formed.

[0071] If this compound gel is held at about 80 degrees C for 5 to 50 hours, this compound gel will be dissolved again and a translucent sol will be obtained. This is for the salt structure of polyacrylic acid and titanium tetra-isopropoxide decomposing, and changing to titanium oxide and carboxylate while the hydrolysis reaction and polycondensation reaction of titanium tetra-isopropoxide advance.

[0072] With a DIP coating method etc., the obtained sol solution is applied to a suitable substrate, and is heated to elevated temperature about 400 degrees C or more. A giant-molecule phase will pyrolyze and the titanium oxide particle of the shape of film which titanium oxide condensed in the phase separation condition will be formed at the same time crystallization of a titanium oxide particle and sintering of titanium oxide particles advance with this heating.

[0073] As an amount of the polyacrylic acid to titanium tetra-isopropoxide, 0.3-0.7 are desirable at a weight ratio. When the big three-dimension network of -M-O-M- will be formed if said weight ratio is less than 0.3, gel may not dissolve and 0.7 is exceeded, a comparatively big opening may be generated and it may become a transparent layer.

[0074] Moreover, as a rate to said whole mixed solution of the formed element of titanium tetra-isopropoxide and polyacrylic acid, 1 - 10wt% is desirable. When said rate is less than [1wt%], advance of a compound gelation reaction may be slow, a titanium oxide particle may be formed in the state of a fluid high sol, and a big and rough titanium oxide particle may be formed. On the other hand, if 10wt% is exceeded, compound gel with it may not be obtained. [the quick advance to compound gel from a transparency sol and] [uniform]

[0075] (The formation approach of a compound semiconductor layer)

- The 1st formation approach - the formation approach of the 1st compound semiconductor layer The transparent porosity semi-conductor layer which penetrates the light of the visible region formed on the transparent conductive film on a transparency insulating substrate into the electrolyte containing the ion of the element deposited at least, Electrochemically an oxidation reduction reaction by inter-electrode [which arranges the electrode which counters this porosity semi-conductor layer, and counters this porosity semi-conductor layer and this porosity semi-conductor layer] A lifting, Said compound semiconductor layer is formed on this porosity semi-conductor layer (surface technical Vol.49, No. 1 3-page 1998).

[0076] Said process is the approach of it being called an electrolytic deposition method, and the

configuration element ion in an electrolyte being returned according to a current, and making a compound semiconductor depositing on the cathode electrode of said porosity semi-conductor layer. The compound semiconductor produced at this process For example, CuGaS₂ (copper sulfide gallium), CuGaSe₂ (selenium-ized copper gallium), CuGaTe₂ (tellurium-ized copper gallium), CuInS₂ (copper sulfide indium), CuInSe₂ (selenium-ized copper indium), CuInTe₂ (tellurium-ized copper indium), AgInS₂ (silver sulfide indium), AgInSe₂ (silver selenide indium), AgInTe₂ (tellurium-ized silver indium), ZnSe (zinc selenide), ZnTe (zinc telluride), CdTe (cadmium telluride), Cu₂S (copper sulfide), Cu₂Se (selenium-ized copper), etc. are mentioned.

[0077] What mixed solutes which serve as a raw material element in a solvent, such as a sulfation object and a chloride, as said electrolyte is used, and water (pure water, distilled water, etc.) is used as an electrolytic solvent. However, when impressing the electrical potential difference which hydrogen generates by the electrolysis of water to **, said solvent can use the organic substance as a nonaqueous solution. An acetonitrile, dimethylformamide, propylene carbonate, etc. can be used as an organic solvent. Moreover, inorganic nonaqueous solutions, such as liquid ammonia and a liquid sulfur dioxide, can be used for said nonaqueous solution as said solvent.

[0078] If said solute is meltable to said solvent including the element which constitutes the compound semiconductor made to deposit on said porosity semi-conductor layers, such as a sulfuric-acid object and a chloride, it is good. For example, as a sulfuric-acid object, the first copper of a sulfuric acid, indium sulfate, a sulfuric-acid gallium, silver sulfate, a zinc sulfate, a cadmium sulfate, etc. are mentioned. Moreover, as a chloride, compounds, such as a cuprous chloride, indium chloride, a gallium chloride, a silver chloride, a zinc chloride, and a cadmium chloride, are mentioned, and these are used as a reduction type solute. Said solute is not limited to the above-mentioned compound, may be used by the one-sort independent, and may be used together two or more sorts. Moreover, a selenium dioxide, a hydro acid selenium, tellurium oxide, a hydro acid tellurium, a sodium thiosulfate, thiourea, etc. can be used as an oxidation type solute as said solute.

[0079] When the above oxidation type solutes are used, deposition of the element ion contained in this oxidation type solute can be urged by adjusting hydrogen ion concentration. Regulators, such as a sulfuric acid and a hydrochloric acid, can adjust said hydrogen ion concentration. The hydrogen ion concentration adjusted with said regulator has desirable pH 0.9-4.0, and its pH 1.5-2.5 is more desirable.

[0080] As said electrolyte, in order to obtain electrolytic energization nature in [other than the above-mentioned compound] an electrolyte, the supporting electrolyte constituted from an inactive substance which does not participate in electrolytic reduction can also be added. As a supporting electrolyte, NaClO₄ (sodium chlorate), LiClO₄ (chloric-acid lithium), etc. are mentioned, for example. Said supporting electrolyte has desirable content of the amount of 0.05 - 1 mol/l.

[0081] When deposition of said compound semiconductor advances, in order to raise required adhesion, an additive can also be put in into said electrolyte. As said additive, an amine, alkaloid, a sulfonic acid, a mercaptan, a sulfide, etc. are mentioned.

[0082] In order to impress an electrical potential difference to inter-electrode [which counters the transparent porosity semi-conductor layer which penetrates the light of the visible region arranged in said electrolyte, and said porosity semi-conductor layer], a reference electrode can be used by using the third electrode as an electrical-potential-difference reference electrode. A reference electrode can also be used in order to control a fixed electrical potential difference or a fixed current to inter-electrode [which counters said porosity semi-conductor layer and this porosity semi-conductor layer]. A normal hydrogen electrode, a saturated calomel electrode, a standard silver-silver chloride electrode, a titrating acid-ized mercury electrode, etc. can be used for said reference electrode.

[0083] As an electrode which counters said porosity semi-conductor layer arranged in said electrolyte, the ingredient which is hard to dissolve by electrical-potential-difference impression in a solution, i.e., an ingredient with a small ionization tendency, can be used. For example, platinum (Pt), gold (Au), silver (Ag), etc. are mentioned.

[0084] As for the electrical potential difference impressed to inter-electrode [which counters the

transparent porosity semi-conductor layer and this porosity semi-conductor layer which penetrate the light of the visible region arranged in said electrolyte], it is more desirable than the oxidation reduction potential of the element ion of the compound containing the element which constitutes the compound semiconductor contained in said electrolyte to deposit that it is **.

[0085] The content of the compound included in said electrolyte has desirable 5 - 400 mmol/l, its 5 - 20 mmol/l is more desirable in reduction type element ion deposition, and its 100 - 400 mmol/l is more desirable in deposition of oxidation type element ion. The temperature of said solution has desirable 20-100 degrees C, and is more desirable. [of 22-70 degrees C]

[0086] The electrical-potential-difference impression time amount at the time of said compound semiconductor stratification has 300 - 3600 desirable seconds, and is more desirable. [of 800 - 2400 seconds]

[0087] Moreover, said compound semiconductor deposited at this process can be calcinated, and it can also crystallize. Although it is dependent on the class of said compound semiconductor to deposit, crystallization temperature has desirable 50-600 degrees C, and is more desirable. [of 150-600 degrees C] The time amount of this crystallization has 1 - 60 desirable minutes, and is more desirable. [of 15 - 30 minutes]

[0088] - The 2nd formation approach - the formation approach of the 2nd compound semiconductor layer The transparent porosity semi-conductor layer which penetrates the light of the visible region formed on the transparent conductive film on a transparence insulating substrate into the solution containing one or more sorts of ion deposited at least is arranged. By the temperature control of said solution, and ion concentration adjustment, a reduction reaction is formed in a lifting and said compound semiconductor layer is formed on this porosity semi-conductor layer (Jounal of Applied Physics, vol.82, 2, 655, 1997).

[0089] This is called the chemistry bath depositing method, generates element ion with an oxidizer or a reducing agent, in order to stabilize this ion and to prevent fluctuation of a complexing agent and hydrogen ion concentration, it adds the stabilizer for preventing the spontaneous decomposition in a buffer and a solution etc., and the deposition of said compound semiconductor of it is attained on said porosity semi-conductor layer by these oxidation reduction reactions. Although said especially compound semiconductor produced at this process is not limited, ZnSe (zinc selenide), ZnTe (zinc telluride), CdTe (cadmium telluride), Cu₂S (copper sulfide), Cu₂Se (selenium-ized copper), etc. are mentioned.

[0090] What mixed solutes which serve as ion in a solvent, such as a sulfation object and a chloride, is used for said solution. Water (pure water, distilled water, etc.) etc. is used as said solvent. Moreover, an organic solvent can also be used, for example, an acetonitrile, dimethylformamide, propylene carbonate, etc. can be used. Moreover, inorganic nonaqueous solutions, such as liquid ammonia and a liquid sulfur dioxide, can also be used.

[0091] Said solute should just contain the element which constitutes a compound semiconductor to deposit on said porosity semi-conductor layers, such as a sulfuric-acid object and a chloride. For example, as a sulfuric-acid object, the first copper of a sulfuric acid, indium sulfate, a sulfuric-acid gallium, silver sulfate, a zinc sulfate, a cadmium sulfate, etc. are mentioned. Moreover, as a chloride, a cuprous chloride, indium chloride, a gallium chloride, a silver chloride, a zinc chloride, a cadmium chloride, etc. are mentioned. As said solute, a selenium dioxide, a hydro acid selenium, tellurium oxide, a hydro acid tellurium, a sodium thiosulfate, thiourea, etc. can be used preferably.

[0092] When the above compounds are used, deposition of the element ion contained to this compound can be urged by adjusting hydrogen ion concentration. As a regulator for adjusting said hydrogen ion concentration, basic compounds, such as a sodium hydroxide and ammonium hydroxide, an inorganic acid, an organic acid, etc. can be used, for example. Moreover, the alkali salt of what has a small dissociation constant, and an organic acid and an inorganic acid can be used for the buffer used in order to control fluctuation of said hydrogen ion concentration by inorganic acids, such as a thing of sodium-citrate sodium acetate and a hydroxy acid system, and a boric acid or carbonic acid. Moreover, ammonium hydroxide, a sodium citrate, sodium acetate, ethylene glycol, etc. can be used as a

complexing agent.

[0093] A chloride, a leaden sulfide, a leaden nitrification object, etc. can be used as a stabilizer. The concentration of said compound containing the raw material element of the compound semiconductor in said solution has 1.0×10^{-3} - desirable 2 mol/l , and 2.0×10^{-2} - its 1 mol/l are more desirable.

[0094] The temperature of said solution has desirable 20 - 100 degrees C, and is more desirable. [of 22 - 70 degrees C] Moreover, the formation time amount of said compound semiconductor layer has 300 - 3600 desirable seconds, and is more desirable. [of 1200 - 2400 seconds]

[0095] Moreover, said compound semiconductor deposited at this process can be calcinated, and it can also crystallize. Although it is dependent on the class of said compound semiconductor to deposit, crystallization temperature has desirable 50 - 600 degrees C, and is more desirable. [of 150 - 550 degrees C] The time amount of this crystallization has 1 - 60 desirable minutes, and is more desirable. [of 15 - 30 minutes]

[0096] - The 3rd formation approach - the formation approach of the 3rd compound semiconductor layer In the solution included one or more sorts, at least a sodium thiosulfate and a metal ion The transparent porosity semi-conductor layer which penetrates the light of the visible region formed on the transparent conductive film on a transparence insulating substrate is arranged. Ultraviolet rays are irradiated at this porosity semi-conductor layer, the photoreaction is produced, and said compound semiconductor layer is formed on this porosity semi-conductor layer (Japan Journal Applied Physics vol36, L1146 1997).

[0097] It is called the photochemistry depositing method, a compound generation reaction is triggered by optical pumping of the ion in a solution (thiosulfuric-acid ion etc.), and this can perform thickness control easily by the existence of an optical exposure, or change on the strength. Although said especially compound semiconductor produced at this process is not limited, CuGaS_2 (copper sulfide gallium), CuInS_2 (copper sulfide indium), AgInS_2 (silver sulfide indium), Cu_2S (copper sulfide), etc. are mentioned.

[0098] What mixed solutes which serve as ion in a solvent, such as a sulfation object and a chloride, is used for said solution. Said solute should just contain the element which constitutes a compound semiconductor to deposit on said porosity semi-conductor layers, such as a sulfuric-acid object and a chloride. For example, as a sulfuric-acid object, the first copper of a sulfuric acid, indium sulfate, a sulfuric-acid gallium, a cadmium sulfate, etc. are mentioned. Moreover, as a chloride, a cuprous chloride, indium chloride, a gallium chloride, a cadmium chloride, etc. are mentioned.

[0099] Said solute is not limited to the above-mentioned compound, may be used by the one-sort independent, and may be used together two or more sorts. When the compound of the above oxidation types is used, deposition of the element ion contained to this oxidation type compound can be urged by adjusting hydrogen ion concentration. Regulators, such as a sulfuric acid, can adjust said hydrogen ion concentration. The hydrogen ion concentration adjusted with said regulator has desirable pH 1.5 - 4.0 , and its pH 2.5 - 3.5 is more desirable.

[0100] It is desirable to stir said solution and stirring by 60 or less rpm is desirable. Furthermore, the light used in order [said] to carry out optical pumping generates ultraviolet radiation with the source lamp of high-pressure mercury light etc., condenses with a single convex lens, and is irradiated on said porosity semi-conductor layer arranged in said solution. As for said single convex lens, being produced with quartz glass is desirable.

[0101] The concentration of said compound containing the raw material element of the compound semiconductor in said solution has desirable 1.0 - 20 mmol/l , and its 2.0 - 10 mmol/l is more desirable. The temperature of said solution has desirable 20 - 40 degrees C, and is more desirable. [of 22 - 35 degrees C] Moreover, the formation time amount of said compound semiconductor layer has 2400 - 4800 desirable seconds, and is more desirable. [of 3000 - 3600 seconds]

[0102] Moreover, said compound semiconductor deposited by the three above mentioned formation approaches can be calcinated, and it can also crystallize. Although it is dependent on the class of said compound semiconductor to deposit, crystallization temperature has desirable 80 - 600 degrees C, and is more desirable. [of 80 - 500 degrees C] The time amount of this crystallization has 1 - 60 desirable minutes, and is more desirable. [of 15 - 30 minutes] Especially in the case of a sulfide system, in the

case of 80-400 degrees C and a selenium system, 400-600 degrees C is desirable but in the case of 300-550 degrees C and a tellurium system, and baking is not necessarily required.

[0103] Although the solar battery of this invention is suitably producible by the above manufacture approaches, it is not limited to these manufacture approaches. It is [in / taking the above-mentioned thing into consideration / said solar battery] very suitable that said compound semiconductor is CuInS₂ with a large absorption coefficient. The semiconductor device of said this invention can make the organic fluorescent material which has a luminescence function in an organic layer or an organic monomolecular layer like the solar battery of the above-mentioned invention able to support, and light transparency **** can also realize a light emitting device by making it constitute from an ingredient which can be reflected in the inorganic semi-conductor layer produced in a solution.

[0104]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained using drawing, this invention is not limited to these examples at all. In addition, drawing 3 is the outline sectional view of the solar battery produced in the examples 1-3, drawing 4 is the outline sectional view of the solar battery produced in the example 4, drawing 5 is the outline sectional view of the solar battery produced in the examples 5-6, drawing 6 is the outline sectional view of the solar battery produced in the example 1 of a comparison, and drawing 7 is the outline sectional view of the solar battery produced in the example 2 of a comparison.

[0105] (Example 1) The ITO film was covered with rf sputter in thickness of 10 micrometers as transparent conductive film 2 in the upper part, using a glass plate as a transparence insulating substrate 1 of drawing 3. Furthermore, covering of Ag was also performed as a lower ejection metal electrode 3 of the transparent conductive film 2 in dc sputter.

[0106] Next, as a buffer layer 4, in thickness of 0.2 micrometers, Ti sol gel solution was used and the precise film of TiO₂ was covered. Used Ti sol gel solution trickled and prepared the solution which diluted titanium isopropoxide 28.3g with 100ml dehydrated ethanol, and diluted 2.7ml of 2-N hydrochloric acids with 100ml dehydrated ethanol. After applying obtained Ti sol gel solution to the deposition substrate and carrying out a spin coat on the conditions for 40 seconds by 2000rpm, baking for 20 minutes was performed at 500 degrees C, and the buffer layer 4 was formed. Here, the above-mentioned spin coat and baking processing went repeatedly twice, in order to realize desired thickness.

[0107] Next, TiO₂ was formed in the thickness of 1.0 micrometers with the solution by the compound gelling method as a porosity semi-conductor layer 5. After mixing titanium isopropoxide 7g, ethanol 20ml, 0.4g of water, and 0.55g of nitric acids at the room temperature among nitrogen and leaving it in 2-hour nitrogen, the solution by the compound gelling method used here added 2.5g of polyacrylic acid, hydrolyzed, was left for 48 hours and prepared. After applying the obtained solution to the substrate in which the buffer layer 4 was formed and carrying out a spin coat on the conditions for 40 seconds by 2000rpm, baking for 20 minutes was performed at 450 degrees C, and the porosity semi-conductor layer 5 was formed. The above-mentioned spin coat and baking processing were repeatedly performed here 10 times, in order to realize thickness of said request.

[0108] In addition, since the above-mentioned buffer layer 4 and the above-mentioned porosity semi-conductor layer 5 are formed with the spin coat and they will be formed also on the lower ejection metal electrode 3, whenever it carried out the spin coat of them, they used ethanol as a solvent, and wiped off the buffer layer 4 and the porosity semi-conductor layer 5 on the lower ejection metal electrode 3. Subsequently, the lower ejection metal-electrode 3 top was covered by the resist. Same actuation was performed also in the following examples.

[0109] Furthermore, CdTe which consists of an II-VI element was made to deposit on the upper part of the porosity semi-conductor layer 5 by electrolytic deposition as a compound semiconductor layer 6. Here, the electrolyte used for electrolytic deposition dissolved in water so that the concentration of cadmium-sulfate 8 hydrate, a cadmium chloride hydrate, and tellurium oxide might serve as 20 mmol/l, 20 mmol/l, and 10 mmol/l, respectively, and what was adjusted to hydrogen ion concentration 2.0 with the sulfuric acid was used. Water-solution temperature was made into 90 degrees C by having used as the working electrode the substrate which used the platinum (Pt) electrode as the counterelectrode, and

used the Ag/AgCl electrode as the reference electrode, and formed said porosity semi-conductor layer 5, and CdTe was made to deposit to said reference electrode on the conditions for 20mV, and electrical-potential-difference impression time amount 3600 seconds. The thickness of the obtained CdTe compound semiconductor layer 6 was 2 micrometers.

[0110] Finally, platinum was deposited in dc sputter on the compound semiconductor layer 6, the up metal electrode 7 was formed, and the solar battery was produced. To the produced solar battery, the light of AM1.5 and optical on-the-strength 100 mW/cm² was irradiated from the transparence insulating-substrate 1 side, and each property (open circuit voltage, a short-circuit current, a curvilinear factor, conversion efficiency) was measured and evaluated.

[0111] (Example 2) The transparent conductive film 2, the lower ejection metal electrode 3, the buffer layer 4, and the porosity semi-conductor layer 5 were formed on the transparence insulating substrate 1 of drawing 3 like the example 1.

[0112] Furthermore, Cu₂S which consist of an I-VI element as a compound semiconductor layer 6 were made to deposit on the upper part of the porosity semi-conductor layer 5 in a chemistry bath deposit. What dissolved in water and prepared the sodium thiosulfate and the copper sulfate so that it might become the concentration of 400 mmol/l and 30 mmol/l, respectively was used for the water solution used for the chemistry bath deposit. And the substrate which formed said porosity semi-conductor layer 5 on the conditions for 45 degrees C, and penetration time 10 minutes was made to permeate among the obtained water solution, and Cu₂S were made to deposit. Under the present circumstances, the thickness of the Cu₂S compound semiconductor layer 6 was 0.1 micrometers. Furthermore, it calcinated at 150 degrees C in air, and the crystallinity of a compound semiconductor has been improved.

[0113] Finally, platinum was deposited in dc sputter on the compound semiconductor layer 6, the up metal electrode 7 was formed, and the solar battery was produced. About the produced solar battery, it was similarly estimated as the example 1.

[0114] (Example 3) The transparent conductive film 2, the lower ejection metal electrode 3, the buffer layer 4, and the porosity semi-conductor layer 5 were formed on the transparence insulating substrate 1 of drawing 3 like the example 1.

[0115] Furthermore, CuInS₂ which consists of an I-III-VI element as a compound semiconductor layer 6 was made to deposit on the upper part of the porosity semi-conductor layer 5 in a photochemistry deposit. The water solution used for the photochemistry deposit dissolved in water so that the concentration of a copper sulfate, indium sulfate, and a sodium thiosulfate might serve as 30 mmol/l, 15 mmol/l, and 400 mmol/l, respectively, and what was adjusted to hydrogen ion concentration 2.5 with the sulfuric acid was used. The substrate which formed said porosity semi-conductor layer 5 on the conditions for penetration time 60 minutes by 25 degrees C of solution temperature is made to permeate, the light which condensed high-pressure-mercury-lamp light with the lens was irradiated, and the deposited part was made to deposit CuInS₂ among a water solution. It was made to crystallize by performing amorphous CuInS₂ obtained compound semiconductor at 400 degrees C for baking 30 minutes. The thickness of the compound semiconductor layer 6 deposited at this time was 1.5 micrometers.

[0116] Finally, platinum was deposited in dc sputter on the compound semiconductor layer 6, the up metal electrode 7 was formed, and the solar battery was produced. About the produced solar battery, it was similarly estimated as the example 1.

[0117] (Example 4) The ITO film was covered with rf sputter in thickness of 10 micrometers as transparent conductive film 2 in the upper part, using a glass plate as a transparence insulating substrate 1 of drawing 4. Furthermore, covering of Ag was also performed as a lower ejection metal electrode 3 of the transparent conductive film 2 in dc sputter.

[0118] Next, TiO₂ was formed in the thickness of 1.0 micrometers with the solution by the compound gelling method as a porosity semi-conductor layer 5. After mixing titanium isopropoxide 7g, ethanol 20ml, 0.4g of water, and 0.55g of nitric acids at the room temperature among nitrogen and leaving it in 2-hour nitrogen, the solution by the compound gelling method used here added 2.5g of polyacrylic acid, hydrolyzed, was left for 48 hours and prepared. After applying the obtained solution to the deposition

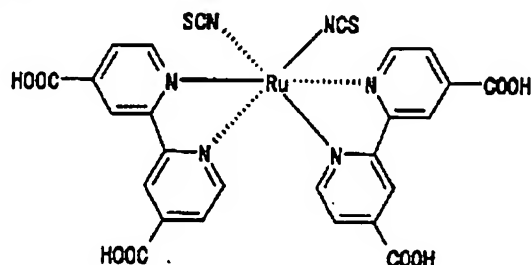
substrate and carrying out a spin coat on the conditions for 40 seconds by 2000rpm, baking for 20 minutes was performed at 450 degrees C, and the porosity semi-conductor layer 5 was formed. The above-mentioned spin coat and baking processing were repeatedly performed here 10 times, in order to realize thickness of said request.

[0119] Next, it was immersed in the ethanol solution (concentration 10^{-3} mol/l) of Ru complex expressed with the following structure expression (1) in said porosity semi-conductor layer 5, and adsorption treatment by sensitizing dye 9 was performed.

[0120]

[Formula 1]

構造式 (1)



[0121] Furthermore, CuInSe₂ which consists of an I-III-VI element as a compound semiconductor layer 6 was made to deposit on the upper part by electrolytic deposition. The electrolyte used for electrolytic deposition dissolved in water so that the concentration of the first copper of a sulfuric acid, indium sulfate, and a hydro acid selenium might serve as 30 mmol/l, 15 mmol/l, and 400 mmol/l, respectively, and what was adjusted to hydrogen ion concentration 1.8 in the citric acid was used. Water-solution temperature was made into 25 degrees C by having used as the working electrode the substrate which used the platinum (Pt) electrode as the counterelectrode, and used the Ag/AgCl electrode as the reference electrode, and formed said porosity semi-conductor layer 5, and CuInSe₂ was made to deposit to said reference electrode on condition that -1V and amount of impregnation charges 3C (coulomb). The thickness of the obtained CuInSe₂ compound-semiconductor layer 6 was 2 micrometers.

[0122] Finally, the work function deposited large platinum as much as possible in dc sputter, the up metal electrode 7 was formed on the compound semiconductor layer 6, and the solar battery was produced. About the produced solar battery, it was similarly estimated as the example 1.

[0123] (Example 5) The ITO film was covered with rf sputter in thickness of 10 micrometers as transparent conductive film 2 in the upper part, using a glass plate as a transparency insulating substrate 1 of drawing 5. Furthermore, covering of Ag was also performed as a lower ejection metal electrode 3 of the transparent conductive film 2 in dc sputter.

[0124] Next, as a buffer layer 4, in thickness of 0.2 micrometers, Ti sol gel solution was used and the precise film of TiO₂ was covered. Used Ti sol gel solution trickled and prepared the solution which diluted titanium isopropoxide 0.1ml with 100ml dehydrated ethanol, and diluted 2.7ml of 2-N hydrochloric acids with 100ml dehydrated ethanol. After applying obtained Ti sol gel solution to the deposition substrate and carrying out a spin coat on the conditions for 40 seconds by 2000rpm, baking for 20 minutes was performed at 450 degrees C, and the buffer layer 4 was formed. Here, the above-mentioned spin coat and baking processing went repeatedly twice, in order to realize desired thickness.

[0125] Next, TiO₂ was formed in the thickness of 1.0 micrometers with the solution by the compound gelling method as a porosity semi-conductor layer 5. After mixing titanium isopropoxide 7g, ethanol 20ml, 0.4g of water, and 0.55g of nitric acids at the room temperature among nitrogen and leaving it in 2-hour nitrogen, the solution by the compound gelling method used here added 2.5g of polyacrylic acid, hydrolyzed, was left for 48 hours and prepared. After applying the obtained solution to the substrate in which the buffer layer 4 was formed and carrying out a spin coat on the conditions for 40 seconds by 2000rpm, baking for 20 minutes was performed at 450 degrees C, and the porosity semi-conductor layer 5 was formed. The above-mentioned spin coat and baking processing were repeatedly performed here 10

times, in order to realize thickness of said request.

[0126] Next, it was immersed in the ethanol solution (concentration 10-3 mol/l) of Ru complex expressed with said structure expression (1) in said porosity semi-conductor layer 5, and adsorption treatment by sensitizing dye 9 was performed.

[0127] Furthermore, CdTe which consists of an II-VI element was made to deposit on the upper part by electrolytic deposition as a compound semiconductor layer 6. Here, the electrolyte used for electrolytic deposition dissolved in water so that the concentration of cadmium-sulfate 8 hydrate, a cadmium chloride hydrate, and tellurium oxide might serve as 20 mmol/l, 20 mmol/l, and 10 mmol/l, respectively, and what was adjusted to hydrogen ion concentration 2.0 with the sulfuric acid was used. Water-solution temperature was made into 25 degrees C by having used as the working electrode the substrate which used the platinum (Pt) electrode as the counterelectrode, and used the Ag/AgCl electrode as the reference electrode, and formed said porosity semi-conductor layer 5, and CdTe was made to deposit to said reference electrode on the conditions for -700mV, and electrical-potential-difference impression time amount 3600 seconds. The thickness of the obtained CdTe compound semiconductor layer 6 was 2 micrometers.

[0128] Finally, the work function deposited large platinum as much as possible in dc sputter, the upper metal electrode 7 was formed on the compound semiconductor layer 6, and the solar battery was produced. About the produced solar battery, it was similarly estimated as the example 1.

[0129] (Example 6) The transparent conductive film 2, the lower ejection metal electrode 3, a buffer layer 4, the porosity semi-conductor layer 5, and sensitizing dye 9 were formed on the transparency insulating substrate 1 of drawing 5 like the example 5.

[0130] Furthermore, electrolytic deposition was made to deposit on the upper part CuInS₂ which consists of an I-III-VI element as a compound semiconductor layer 6. The electrolyte used for electrolytic deposition dissolved in water so that the concentration of the first copper of a sulfuric acid, indium sulfate, and a sodium thiosulfate might serve as 20 mmol/l, 20 mmol/l, and 10 mmol/l, respectively, and what was adjusted to hydrogen ion concentration 1.5 with the sulfuric acid was used. Temperature of this water solution was made into the room temperature by having used as the working electrode the substrate which used the platinum (Pt) electrode as the counterelectrode, and used the Ag/AgCl electrode as the reference electrode, and formed said porosity semi-conductor layer 5, and CuInS₂ was made to deposit to said reference electrode on condition that -1100mV and amount of impregnation charges 2C. The thickness of the obtained CuInS₂ compound-semiconductor layer 6 was 2 micrometers.

[0131] Finally, the work function deposited large platinum as much as possible in dc sputter, the upper metal electrode 7 was formed on the compound semiconductor layer 6, and the solar battery was produced. About the produced solar battery, it was similarly estimated as the example 1.

[0132] (Example 1 of a comparison) The ITO film was covered with rf sputter in thickness of 10 micrometers as transparent conductive film 2 in the upper part, using a glass plate as a transparency insulating substrate 1 of drawing 6. Furthermore, covering of Ag was also performed as a lower ejection metal electrode 3 of the transparent conductive film 2 in dc sputter.

[0133] Next, TiO₂ was formed in the thickness of 1.0 micrometers with the solution by Ti sol gel process as a precise transparency semi-conductor layer 8. Used Ti sol gel solution trickled and prepared the solution which diluted titanium isopropoxide 28.3g with 100ml dehydrated ethanol, and diluted 2.7ml of 2-N hydrochloric acids with 100ml dehydrated ethanol. After applying obtained Ti sol gel solution to the deposition substrate and carrying out a spin coat on the conditions for 40 seconds by 2000rpm, baking for 20 minutes was performed at 450 degrees C, and the precise transparency semi-conductor layer 8 was formed. Here, the above-mentioned spin coat and baking processing went repeatedly 10 times, in order to realize thickness of said request.

[0134] Furthermore, CdTe which consists of an II-VI element as a compound semiconductor layer 6 was made to deposit on the upper part by electrolytic deposition. The electrolyte used for electrolytic deposition dissolved in water so that the concentration of cadmium-sulfate 8 hydrate, a cadmium chloride hydrate, and tellurium oxide might serve as 30 mmol/l, 15 mmol/l, and 400 mmol/l,

respectively, and what was adjusted to hydrogen ion concentration 2.0 with the sulfuric acid was used. The platinum (Pt) electrode was used as the counterelectrode, the Ag/AgCl electrode was used as the reference electrode, and CdTe was made to deposit on 90-degree C conditions among 20mV and a water solution to said reference electrode by using as a working electrode the substrate in which said precise transperence semi-conductor layer 8 was formed. The thickness of the CdTe compound semiconductor layer 6 at this time was 2 micrometers.

[0135] Finally, platinum was deposited in dc spatter on the compound semiconductor layer 6, the up metal electrode 7 was formed, and the solar battery was produced. About the produced solar battery, it was similarly estimated as the example 1.

[0136] (Example 2 of a comparison) The transparent conductive film 2, the lower ejection metal electrode 3, a buffer layer 4, the porosity semi-conductor layer 5, and sensitizing dye 9 were formed on the transperence insulating substrate 1 of drawing 7 like the example 5.

[0137] After sticking the substrate with which this porosity semi-conductor layer 5 was formed, and the ITO glass 1 with which the thin layer of platinum 11A was prepared as a counterelectrode, it left a part of openings, the seal of the end face was carried out with the epoxy adhesive, the electrolytic solution was infiltrated among both sheets using the capillary phenomenon, the non-aqueous system electrolyte layer 10 was formed, and the solar battery was produced. As the electrolytic solution, that in which tetra-propyl iodide 1.44g and 0.076g of iodine were dissolved was used into 10ml (volume ratio 4:1 comparatively) of mixed solutions of ethylene carbonate and an acetonitrile. About the produced solar battery, it was similarly estimated as the example 1. The evaluation result of the above-mentioned examples 1-6 and the examples 1-2 of a comparison is shown in the following table 1.

[0138]

[Table 1]

	開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm ²)	曲線因子	変換効率 (%)
実施例1	0.70	20.2	0.60	7.50
実施例2	0.65	17.0	0.65	5.40
実施例3	0.85	32.2	0.70	9.90
実施例4	0.64	16.0	0.66	6.76
実施例5	0.65	16.8	0.65	7.09
実施例6	0.70	15.6	0.65	6.98
比較例1	0.60	12.1	0.55	5.02
比較例2	0.63	14.2	0.60	5.37

[0139] From the result of Table 1, as for the solar battery of this invention of examples 1-6, improvement in a property was accepted more compared with the conventional solar battery (examples 1 and 2 of a comparison). That is, in each example, rather than the pn junction in which the pn junction formed of a porosity semi-conductor layer and a compound semiconductor layer is formed of the precise transperence semi-conductor layer and compound semiconductor layer of the example 1 of a comparison, since the Fermi level difference was optimized, the reason open circuit voltage and whose curvilinear factor improved is considered. Moreover, since porosity is used for junction, the absolute magnitude of the electron which can pass junction increases and the reason whose short-circuit current improved is considered because the carrier generated by the light absorption by the compound semiconductor layer can be taken out effectively, when the effective plane-of-composition product increased. Moreover, the solar battery of the example 2 of a comparison was able to reduce the impedance by using a compound semiconductor layer in the example, although it does not have a

compound semiconductor layer on the layer, but it has the porosity semi-conductor layer and the impedance of a solar battery has become high compared with an example, since the non-aqueous system electrolyte layer on a porosity semi-conductor layer is equivalent to the electric resistance by ion path length.

[0140] (Example 7) The sensitizing dye layer was formed in the front face of this single crystal TiO₂ substrate as an organic monomolecular layer 32, using single crystal TiO₂ substrate as 1st inorganic conductor-layer base 31 of drawing 8. This sensitizing dye layer was immersed in the ethanol solution (concentration 10-3 mol/l) of Ru complex which expresses this single crystal TiO₂ substrate with the above-mentioned structure expression (1), and formed by performing coloring matter adsorption treatment. CuInS₂ which consists of an I-III-VI element as 2nd inorganic semi-conductor layer 33 was made to deposit on the upper part of this organic monomolecular layer 32 by electrolytic deposition. The electrolyte used for electrolytic deposition dissolves in water so that the concentration of the first copper of a sulfuric acid, indium sulfate, and thiourea may serve as 30 mmol/l, 15 mmol/l, and 125 mmol/l, respectively, and what was adjusted to hydrogen ion concentration 1.8 with the sulfuric acid is used. CuInS₂ is made to deposit to said reference electrode on condition that -1V, 25 degrees C of water solutions, and amount of impregnation charges 3C (coulomb) by using as a working electrode single crystal TiO₂ substrate which platinum (Pt) is supported for a counterelectrode and made the Ag/AgCl electrode and said organic monomolecular layer 32 support a reference electrode. Behind, the sample which deposited this CuInS₂ dried in 50-degree-C atmospheric air.

[0141] The layer formed by the electrolytic deposition described above at this time is CuInS₂ from the measurement result of XRD (X-ray Diffractometer: X diffraction), and it has checked that the desired ingredient had accumulated. The thickness of CuInS₂ deposited at this time is 2 micrometers. Finally, on CuInS₂, by sticking by pressure, a work function deposits large platinum as much as possible, and forms an up metal electrode (not shown). The optoelectric transducer of this invention was produced at the above processes.

[0142] The current (photocurrent) which generates the homogeneous light of optical on-the-strength 1 mW/cm² for this component in this homogeneous light while irradiating for every specific wavelength is measured to the optoelectric transducer shown in drawing 8 produced at this process, and the measurement result is shown in drawing 11. This result showed that the wavelength sensibility property equivalent to the supported sensitizing dye appeared, and the current had occurred [this sensitizing dye monomolecular layer] according to sensitization in light. Based on the principle as which each electron hole generated with light described this in said explanation, it turned out that this optoelectric transducer is operating.

[0143] (Example 8) Porosity TiO₂ is formed by the compound gelling method as an inorganic porosity semi-conductor layer 42 on this single crystal TiO₂ substrate at the thickness of 0.2 micrometers, using single crystal TiO₂ substrate as 1st inorganic semi-conductor layer base 41 of drawing 9. After mixing titanium isopropoxide 7g, ethanol 20ml, 0.4g of water, and 0.55g of nitric acids in room temperature nitrogen and leaving it in 2-hour nitrogen, add 2.5g of polyacrylic acid and it was made to hydrolyze (20g of water), and the solution used by the compound gelling method for forming this porosity TiO two-layer was left for 48 hours, and was produced. Porosity TiO two-layer applied the solution described above on the single crystal TiO₂ substrate with the spin coat method on 2000rpm and the conditions for 40 seconds, and formed by performing 450-degree-C baking for 20 minutes. At this time, a coat and baking went repeatedly twice, in order to realize thickness of said request. Next, the polymethylmethacrylate of optimum dose is mixed with Ru complex which expresses with the above-mentioned structure expression (1) to methanol solution, and dispersion liquid are produced on porosity TiO two-layer. An organic layer 43 carries out the spin coat of these dispersion liquid on 2000rpm and the conditions for 40 seconds, dries them among 50-degree-C atmospheric air, and is produced.

[0144] CuInS₂ which consists of an I-III-VI element as 2nd inorganic compound semi-conductor 44 was made to deposit by electrolytic deposition on this organic layer 43. The electrolyte used for electrolytic deposition dissolves in water so that the concentration of the first copper of a sulfuric acid, indium sulfate, and thiourea may serve as 30 mmol/l, 15 mmol/l, and 125 mmol/l, respectively, and what was

adjusted to hydrogen ion concentration 1.8 with the sulfuric acid is used. CuInS₂ is made to deposit to said reference electrode on condition that -1V, 25 degrees C of water solutions, and amount of impregnation charges 3C (coulomb) by using as a working electrode single crystal TiO₂ substrate which platinum (Pt) is supported for a counterelectrode and made an Ag/AgCl electrode, said organic layer 43, and porosity TiO two-layer support a reference electrode. Behind, the sample which deposited CuInS₂ dried in 50-degree-C atmospheric air. The layer formed by the electrolytic deposition described above at this time is CuInS₂ from the measurement result of XRD (X-ray Diffractometer: X diffraction), and has checked that the desired ingredient had accumulated. This CuInS two-layer thickness is about 2 micrometers. Finally, on CuInS two-layer, by sticking by pressure, a work function deposits large platinum as much as possible, and forms an up metal electrode (not shown).

[0145] The solar battery of this invention was produced at the above processes. It is optical on-the-strength 100 mW/cm² to this solar battery element. The short-circuit current (optical electromotive style) which flows between a photoelectrical pole and a counterelectrode was measured irradiating false sunlight. Consequently, conversion efficiency is 3.33 % and functioning as a good solar battery became clear.

[0146] (Example 9) It forms porosity TiO two-layer by the compound gelling method as an inorganic porosity semi-conductor layer 52 on this single crystal TiO₂ substrate at the thickness of 0.2 micrometers, using single crystal TiO₂ substrate as 1st inorganic semi-conductor layer 51 of drawing 10. After mixing titanium isopropoxide 7g, ethanol 20ml, 0.4g of water, and 0.55g of nitric acids in room temperature nitrogen and leaving it in 2-hour nitrogen, add 2.5g of polyacrylic acid and it was made to hydrolyze (20g of water), and the solution used by the compound gel for forming this porosity TiO two-layer was left for 48 hours, and was produced. Porosity TiO two-layer applied the solution described above on the single crystal TiO₂ substrate with the spin coat method on 2000rpm and the conditions for 40 seconds, and formed by performing 450 degrees C and baking for 20 minutes. At this time, a coat and baking went repeatedly twice, in order to realize thickness of said request. The sensitizing dye layer was formed as an organic monomolecular layer 53. This sensitizing dye layer was immersed in the ethanol solution (concentration 10-3 mol/l) of Ru complex which expresses with the above-mentioned structure expression (1) the single crystal TiO₂ in which it formed this porosity TiO two-layer, and formed the deed for coloring matter adsorption treatment.

[0147] CuInS₂ which consists of an I-III-VI element as 2nd inorganic semi-conductor layer 54 was made to deposit by electrolytic deposition on this organic layer 53. The electrolyte used for electrolytic deposition dissolves in water so that the concentration of the first copper of a sulfuric acid, indium sulfate, and thiourea may serve as 30 mmol/l, 15 mmol/l, and 125 mmol/l, respectively, and what was adjusted to hydrogen ion concentration 1.8 with the sulfuric acid is used. CuInS₂ is made to deposit to said reference electrode on condition that -1V, 25 degrees C of water solutions, and amount of impregnation charges 5C (coulomb) by using as a working electrode single crystal TiO₂ substrate which platinum (Pt) is supported for a counterelectrode and made an Ag/AgCl electrode, said organic monomolecular layer 53, and porosity TiO two-layer support a reference electrode. Behind, the layer which deposited CuInS₂ dried in 50 degrees C and atmospheric air. The layer formed by the electrolytic deposition described above at this time is CuInS₂ from the measurement result of XRD (X-rayDiffractometer: X diffraction), and it has checked that the desired ingredient had accumulated. This CuInS two-layer thickness is about 2 micrometers. Finally, on CuInS two-layer, by sticking by pressure, a work function deposits large platinum as much as possible, and forms an up metal electrode (not shown). Moreover, it formed by the welding of an indium metal as a lower electrode.

[0148] The solar battery of this invention was produced at the above processes. It is 2 the optical reinforcement of 100mW/cm to this solar battery element. The short-circuit current (optical electromotive style) which flows between a photoelectrical pole and a counterelectrode was measured irradiating false sunlight. Consequently, conversion efficiency is 4.62 % and functioning as a good solar battery became clear.

[0149] (Example 3 of a comparison) Porosity TiO two-layer and a sensitizing dye layer were formed on single crystal TiO₂ substrate like the example 9. Furthermore, said porosity TiO two-layer side of single

crystal TiO₂ substrate which prepared the porosity TiO two-layer which supported the above-mentioned sensitizing dye layer, To the Pt side of the counterelectrode which supported Pt with dc sputter on the glass substrate The spin coat of what mixed poly FERIN which serves as a hole transportation layer into this methylene chloride so that it might become 5wt(s)% was carried out on 2000rpm and the conditions for 40 seconds, using a methylene chloride as a solvent, and the hole transportation layer was formed. By lamination vacuum processing, welding of both was carried out and poly FERIN / sensitizing dye / porosity titanium oxide / single crystal titanium structure was produced so that the hole transportation layer of both substrates might be opposed.

[0150] It is optical on-the-strength 100 mW/cm² to the solar battery element of this structure. The short-circuit current (optical electromotive style) which flows between a photoelectrical pole and a counterelectrode was measured irradiating false sunlight. Consequently, although conversion efficiency became a very low value and being functioned as a solar battery, it turned out that it is inferior to the solar battery of this invention in respect of the engine performance. In addition, the result of an example 8, an example 9, and the example 3 of a comparison is collectively shown in Table 2 for a comparison.

[0151]

[Table 2]

特性	実施例8	実施例9	比較例3
開放電圧(V)	0.46	0.5	0.13
短絡電圧(mA/cm ²)	12.1	16.8	2.09×10^{-5}
曲線因子	0.6	0.55	0.52
変換効率(%)	3.33	4.62	2.08×10^{-6}

[0152]

[Effect of the Invention] According to the semiconductor device of this invention, the solar battery excellent in the energy conversion efficiency can be offered. Moreover, without according to the manufacture approach of the semiconductor device of this invention, being able to use the compound gelling method, electrolytic deposition, a chemistry bath deposit, and a photochemistry deposit for production of a porosity semi-conductor layer or a compound semiconductor layer, and using expensive equipment for it for this reason, the production area limit by the equipment scale cannot be received, but the solar battery which can attain the cost reduction, and energy saving and large-area-izing at the time of production can be offered.

[Translation done.]